Aix Marseille

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DE PROVENCE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

par

Gérard GIUSTI

SUR QUELQUES ASPECTS DE LA CHIMIE DES ACETALS : PREPARATIONS, PROPRIETES ORGANOMETALLIQUES ET TRANSPOSITION.

Soutenue le *Septembre 1972 devant la Commission d'Examen*

MM. J. METZGER — Président

R. JACQUIER
A. LATTES
J.P. ROGGERO
E. VINCENT
— Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547004_0017

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DE PROVENCE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

par

Gérard GIUSTI

SUR QUELQUES ASPECTS DE LA CHIMIE DES ACETALS : PREPARATIONS, PROPRIETES ORGANOMETALLIQUES ET TRANSPOSITION.

Soutenue le *Septembre 1972 devant la Commission d'Examen*

MM. J. METZGER — Président

R. JACQUIER
A. LATTES
J.P. ROGGERO
E. VINCENT
— Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE PROVENCE

Président : F. BOREL

Secrétaire général : C. MOYNAULT

PROFESSEURS

M.M.	J. VALENSI	Mécanique Expérimentale des Fluides
	P. ROUARD	Physique générale
	P. DESNUELLE	Chimie biologique
	M. MERIGOUX	Physique industrielle
	C. FEHRENBACH	Astronomie
	A. FAVRE	Mécanique de l'atmosphère
	A. GUILLEMONAT	Chimie industrielle
	G. CARPENI	Chimie
	Y. DOUCET	Physique
	J.M. SOURIAU	Méthodes mathématiques de la physique
	J. METZGER	Chimie organique
	L. FOURES	Mathématiques
	D. MALE	Physique
	G. BODIOU	Mathématiques appliquées
	M. NAUDET	Chimie des corps gras
	P. BOUSQUET	Physique
	P. PESTEIL	Physique
	P. CASAL	Mécanique rationnelle et appliquée
	G. GOUVERNET	Géologie appliquée
	A. VISCONTI	Physique théorique
	A. BLANCHARD	Mathématiques générales
	M. DUSSARDIER	Physiologie animale
	M. PERROT	Physique
	P. QUEZEL	Botanique
	E. CRAUSSE	Physique (Avignon)
	A. JULG	Chimie théorique
	S. TAXI (Mme)	Géologie historique
	F. TESSIER	Géologie générale
	M.L. FURNESTIN (Mme)	Biologie animale
	M. BERTRAND	Chimie
	J. TROMPETTE	Physique

M.M.	M. LAFFITTE	Chimie
	R. FRAISSE	Mathématiques
	C. BLANCHARD (Mme)	Mathématiques
	R. NEGRE	Biologie végétale
	R. COULON	Physique
	R. KERN	Minéralogie
	L. SIDERIADES	Physique
	J.M. SURZUR	Chimie organique
	H. CHANTREL	Physique de l'espace
	J. SOUGY	Géologie
	J. HERVE	Electronique
	H. BODOT	Chimie
	J. CHOUTEAU	Physiologie animale
	R. PHILIP	Physique
	L. CAPELLA	Minéralogie
	P. BILLARD	Mathématiques
	M. BONNEAU	Mathématiques
	J.C. TRAYNARD	Chimie industrielle
	C. CLARION (Mle.)	Mécanique des fluides
	A. PONS	Botanique
	A. GIRARDIE	Zoologie
	J.C. MAIRE	Chimie
	M. SIMON	Physiologie animale
	J. MANDELBROJT	Physique
	J.P. DAVID	Physique
	M. BIZOUARD	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.M.	R. AMAR	Zoologie
	L. DEVEZE	Biologie marine
	R. CHANDEBOIS (Mle)	Biologie animale
	H. GUENOCHE	Mathématiques appliquées
	F. BOREL	Techniques mathématiques de la physique
	F. PECAUT (Mme)	Mathématiques (Avignon)
	J. HENNEQUIN	Electronique
	S. GUEIRARD (Mle)	Pétrographie
	C. FEUGEAS	Chimie
	J. CABANÉ	Chimie
	G. RASIGNI	Physique
	S. COMBET	Chimie
	R. GARRON	Physique expérimentale
	M. CADILHAC	Physique
	B. WAEGELL	Chimie
	G. MARCHIS-MOUREN	Chimie biologique
	F. HALBWACHS	Physique (Avignon)
	R. PETIT	Physique
	M. HUGON	Psycho-physiologie
	M. PICHENOT (Mle)	Biologie végétale
	M. GILLET	Physique

M.M.	J.P. ROGGERO	Chimie (Avignon)
	L. SARDA	Biochimie
	C. ROMAN	Physiologie animale
	A. GILLET	Mathématiques
	S. MARTINUZZI	Physique

MAITRES DE CONFERENCES

M.M.	H. PATIN	Chimie
	J. CRESP	Biologie animale
	M. BENARROCHE	Physique
	H. TACHOIRE	Chimie
	E.J. VINCENT	Chimie
	L. VICENTE	Biologie animale
	J. MANUCEAU	Mathématiques
	R. GUERMEUR	Physique
	M. DELAAGE	Biochimie
	F. CATZIGRAS (Mle)	Géologie
	M. SIRUGUE (Mme)	Physique
	H. MERDY	Physique
	L. PUJOL	Chimie
	A. LAVAGNE	Biologie végétale
	J. GIUDICELLI	Biologie animale
	M. FOUGEREAU	Biochimie
	G. NOAT	Physiologie végétale
	R. BOUDET	Mathématiques
	R. STREIFF	Chimie
	J.P. BELAICH	Microbiologie
	P. NEUVILLE	Biologie végétale
	J.P. SOUBLIN	Mathématiques
	S. DELACHE (Mme)	Mathématiques

	G. FARDOUX	Mathématiques (Chargé d'enseignement)
	B. MORIN	Mathématiques (Chargé d'enseignement)
	B. BALLET	Mathématiques (Chargé d'enseignement)

A MA FEMME

A MES ENFANTS

A MES PARENTS

A MES BEAUX-PARENTS

Que Messieurs les Professeurs J. METZGER et E. VINCENT veuillent bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour m'avoir constamment témoigné leur confiance.

Je les remercie également de m'avoir permis, par les moyens qu'ils ont mis à ma disposition ainsi que par leurs suggestions, de terminer ce travail.

Je remercie également Messieurs les Professeurs R. JACQUIER , A. LATTES et J.P. ROGGERO d'avoir bien voulu, malgré leurs nombreuses occupations, juger ce travail et de me faire le grand honneur de participer à mon jury de thèse.

Je ne saurais oublier, dans mes remerciements, Monsieur J. ELGUERO , Maître de Recherches, pour les nombreux conseils qu'il m'a prodigués.

Je tiens à remercier tous mes camarades de travail, anciens et nouveaux, qui, de diverses manières m'ont aidé dans la réalisation de ce travail.

Je remercie ma femme qui, en la circonstance, s'est révélée être une excellente secrétaire.

INTRODUCTION

Ce travail se situe dans le cadre de l'étude des réactions présentées par les dérivés organométalliques gemdialcoxylés. Il est bien connu aujourd'hui que ces composés, contrairement aux composés cétoniques correspondants, peuvent conduire dans les conditions de la réaction de GRIGNARD, à des dérivés organométalliques utilisables en synthèse. Cependant, lorsque le nombre d'atomes de carbone séparant l'halogène du carbone porteur de la fonction cétal diminue on observe une réaction anormale d'élimination intramoléculaire qui conduit à des éthers d'énols ou à des dérivés cyclopropaniques (fig. 1).

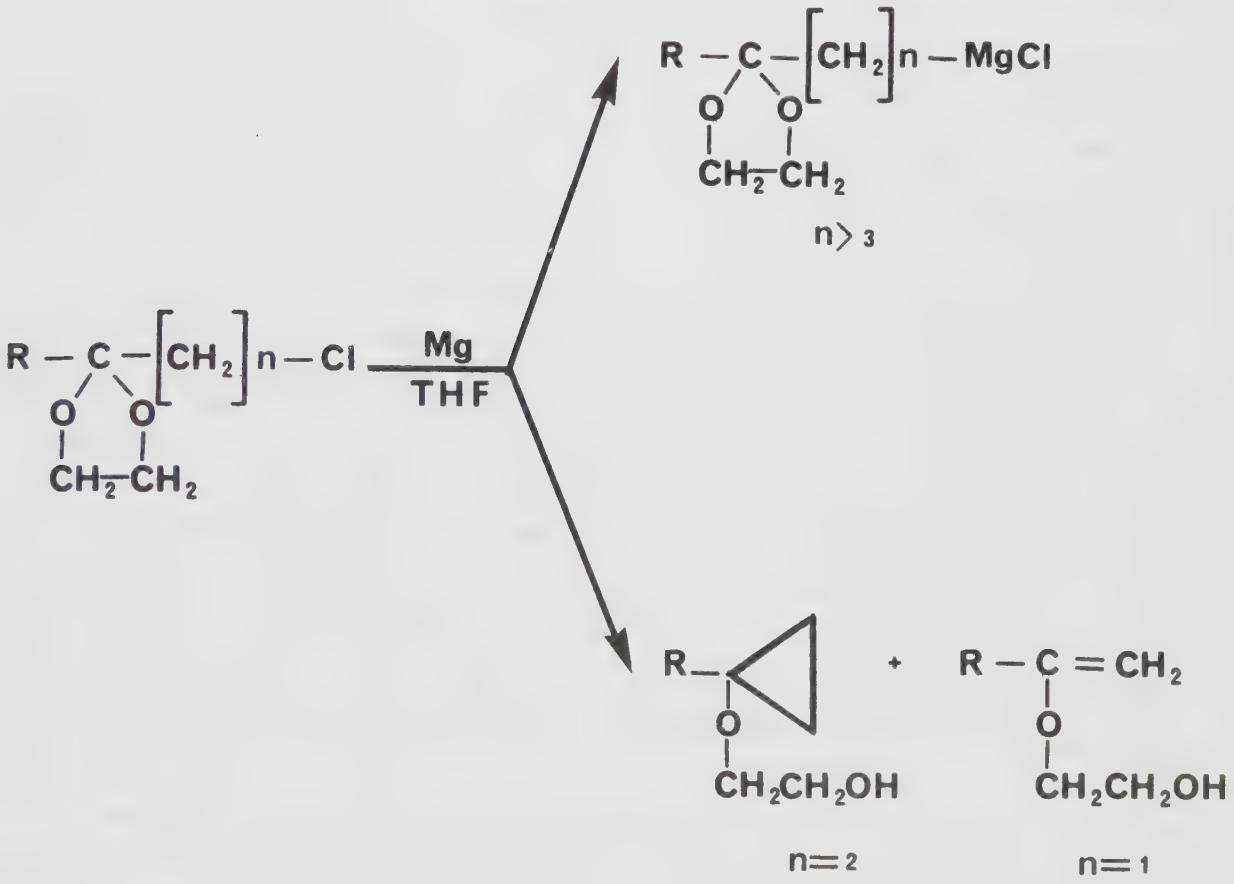


Figure 1

Nous nous sommes proposés de préparer dans un premier travail des structures organométalliques β-dialcoxylées stables. La cyclisation observée en série saturée devait pouvoir être évitée par le choix de structures de départ suffisamment rigides comme les cétals ou acétals α, β-acétyléniques. Or, des travaux antérieurs, effectués à partir du diéthoxy-1,1 propyne, ont montré que les réactions d'échanges dans l'éther avec les organomagnésiens conduisent, par des réactions cette fois-ci intermoléculaires, à la coupure de la fonction cétal (fig.2). Cependant, les possibilités offertes par ces organométalliques, en particulier pour la préparation des cétals et acétals α,β-acétyléniques fonctionnels, intermédiaires intéressants des cétones et aldéhydes correspondants, demandaient une étude plus approfondie. Le rôle du solvant devait en particulier contribuer à la formation et à la stabilité de ces organométalliques; c'est essentiellement cette étude qui fait l'objet du premier chapitre.

Dans un deuxième travail, nous nous sommes proposés d'étudier l'action des métaux sur les acétals α,α'-dihalogénés. Bien que les réactions anormales présentées par les acétals α-halogénés ont été souvent considérées comme un obstacle à leur utilisation, une double élimination en α, dans le cas de structures α,α'-dihalogénées, aurait permis de préparer d'une façon univoque des carbures alléniques. Cette réaction pouvait donc présenter un intérêt pour la synthèse et la détermination de ces composés. De plus, une réaction de γ carbocyclisation pouvait conduire aux acétals de cyclopropanones non moins intéressants (fig.3)

Dans l'éventualité de ces réactions nous nous proposions d'essayer d'orienter, par le choix des conditions expérimentales, la réaction vers la formation de l'un ou l'autre de ces composés. C'est en particulier l'étude de cette réaction qui fait l'objet du deuxième chapitre.

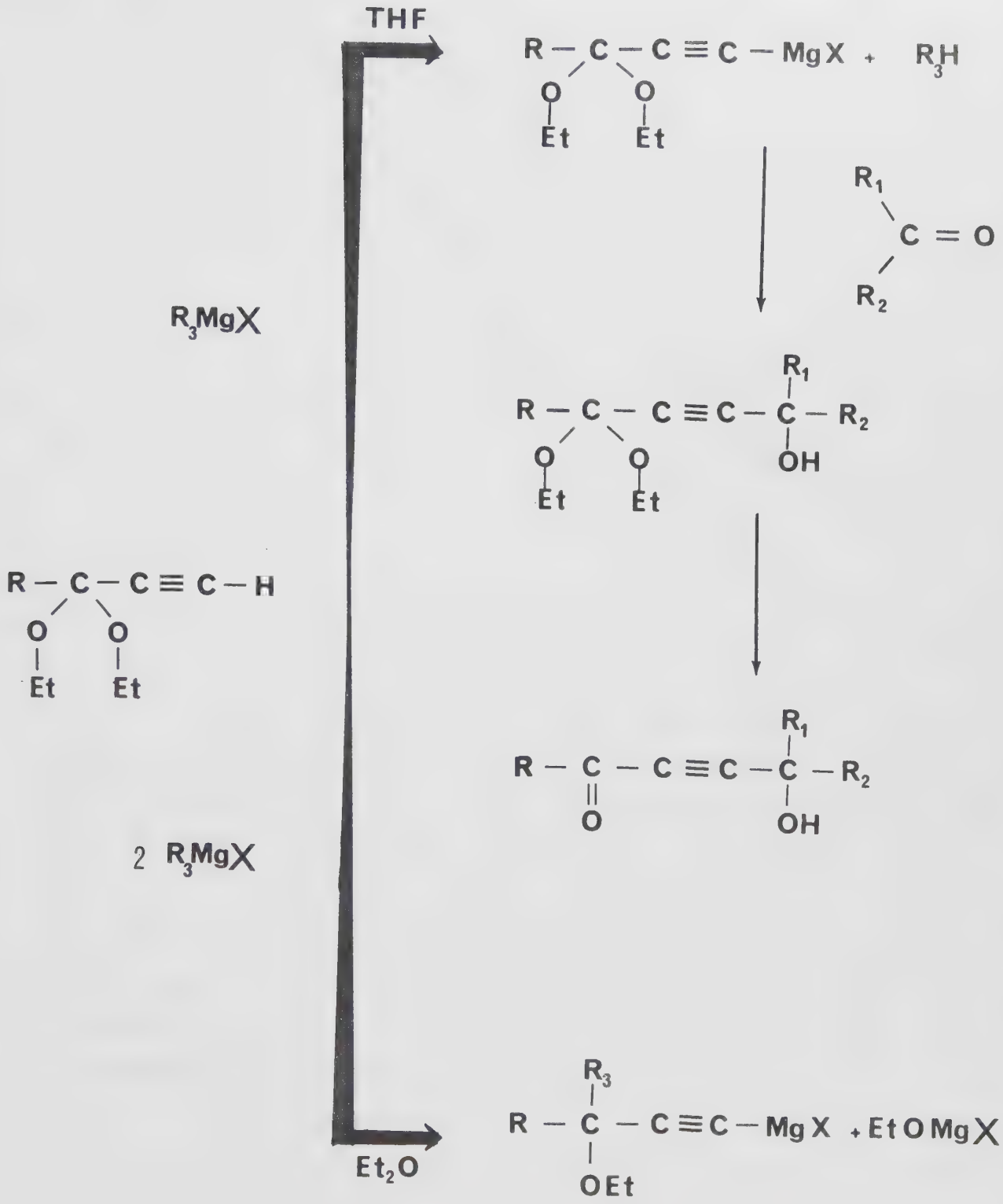

THF
R — C — C ≡ C — MgX + R3H
O
Et
O
Et
R1
C = O
R2
R3MgX
R — C — C ≡ C — C — R2
OH
R — C — C ≡ C — H
2 R3MgX
R — C — C ≡ C — C — R2
O
OH
R3
R — C — C ≡ C — MgX + EtOMgX
OEt
Et2O

Figure 2

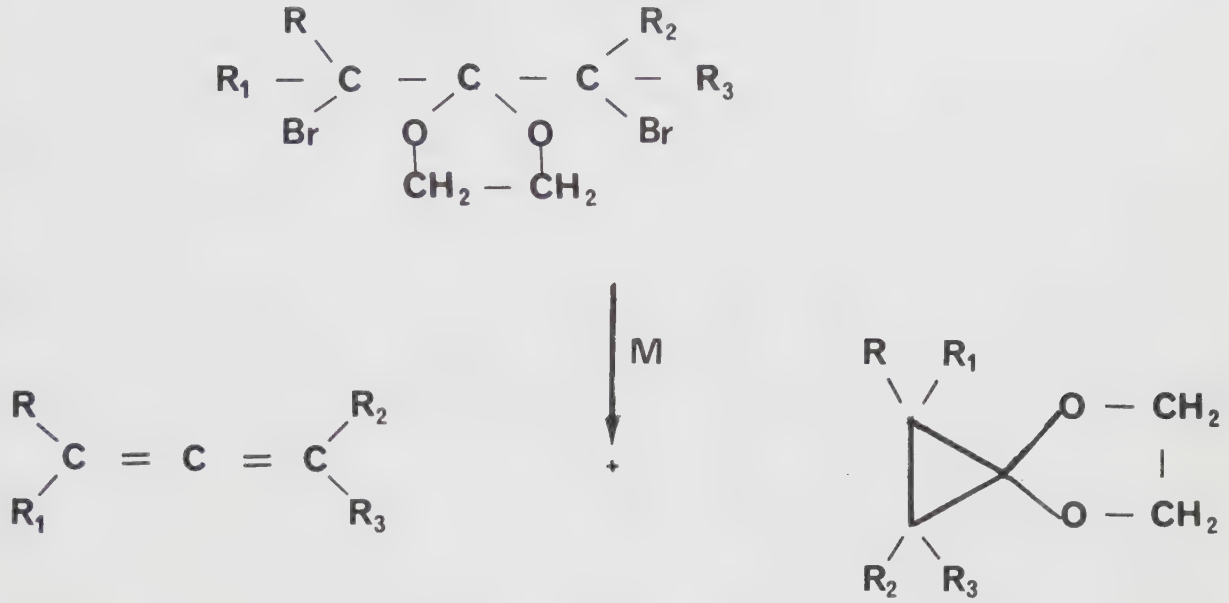


Figure 3

Les troisième et quatrième chapitres traiteront des propriétés chimiques des acétals de cyclopropanones . Nous avons mis en évidence d'une part le caractère anormal de ces composés par l'absence de réactions d'hydrolyse et d'autre part une différence de réactivité des cycles cyclopropanique et dioxolanne . Ces composés réagissent façilement avec les réactifs électrophiles par coupure du cyclopropane et transposition du groupement dioxolanne ; de plus , la coupure du cyclopropane se fait entre le carbone portant la fonction cétal et l'atome de carbone le moins substitué .(fig.4)

Dans le cas de structures spirobicycliques , seule la coupure externe des liaisons cyclopropaniques est observée. Un mécanisme faisant intervenir un carbocation intermédiaire est proposé pour expliquer ces réactions.

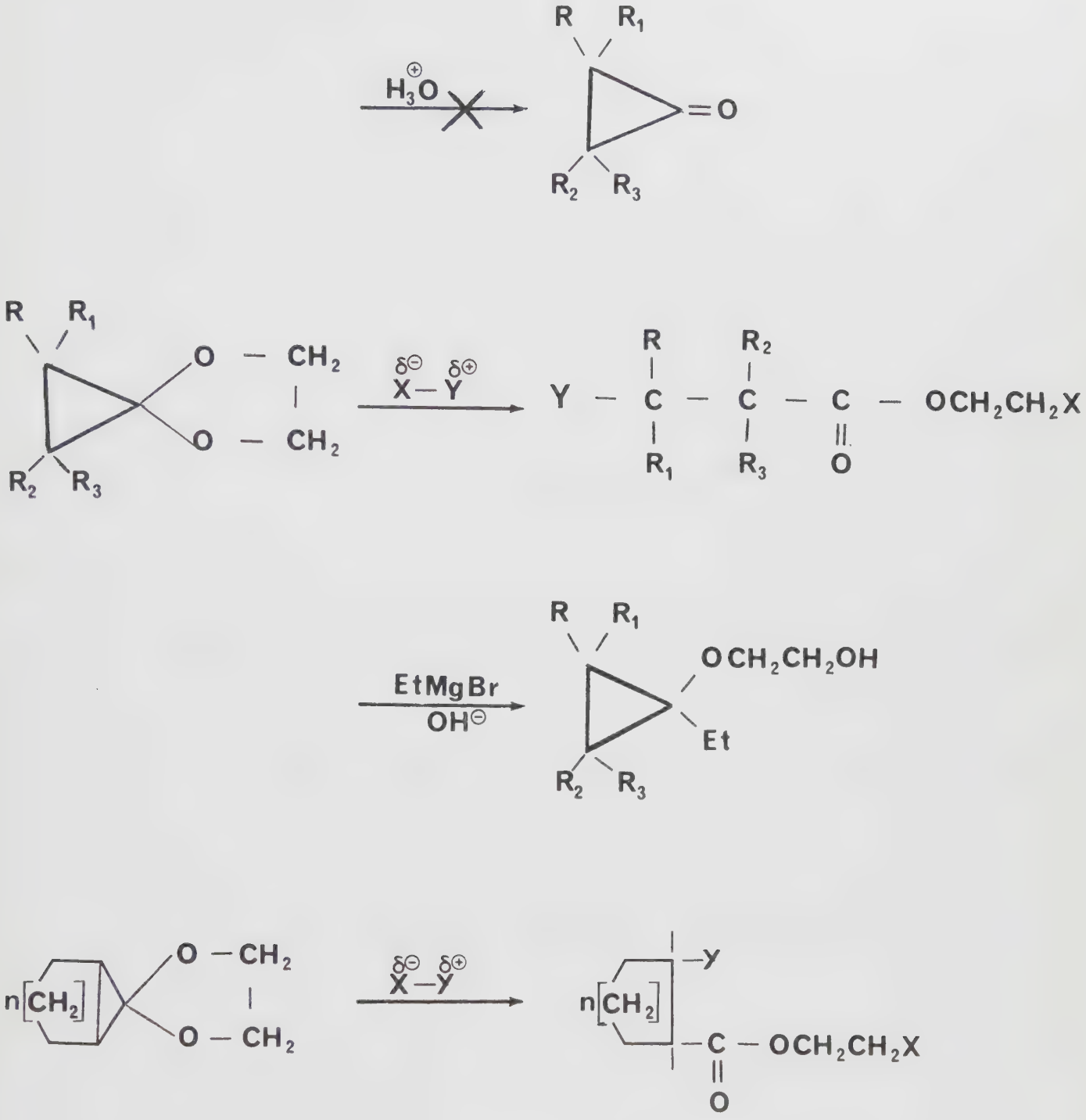


Figure 4

CHAPITRE I

COMPOSES ORGANOMETALLIQUES β DIALCOXYLES

SYNTHESE DE CETALS ET D'ACETALS

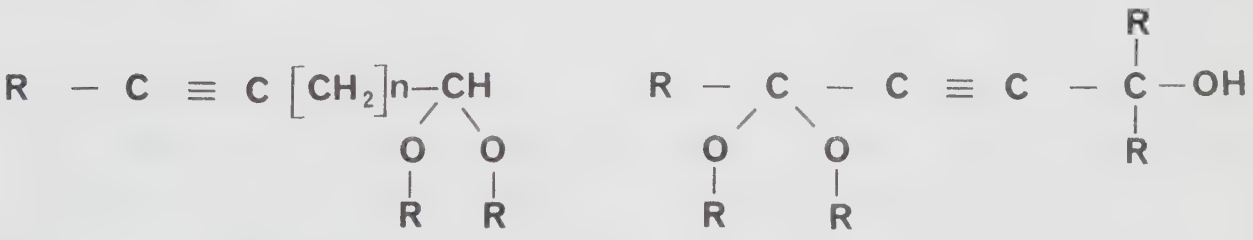
α,β - ACETYLENIQUES FONCTIONNELS

Ce travail consiste en la préparation de cétals et d'acétals α,β -acétyléniques fonctionnels à partir de composés organométalliques acétyléniques β dialcoxylés.

L'intérêt que présente de tels composés , en particulier pour l'obtention d'aldéhydes et de cétones acétyléniques peu accessibles par les voies classiques de synthèse , est rapporté

R= H , CH_3 M= Na, Li, MgBr

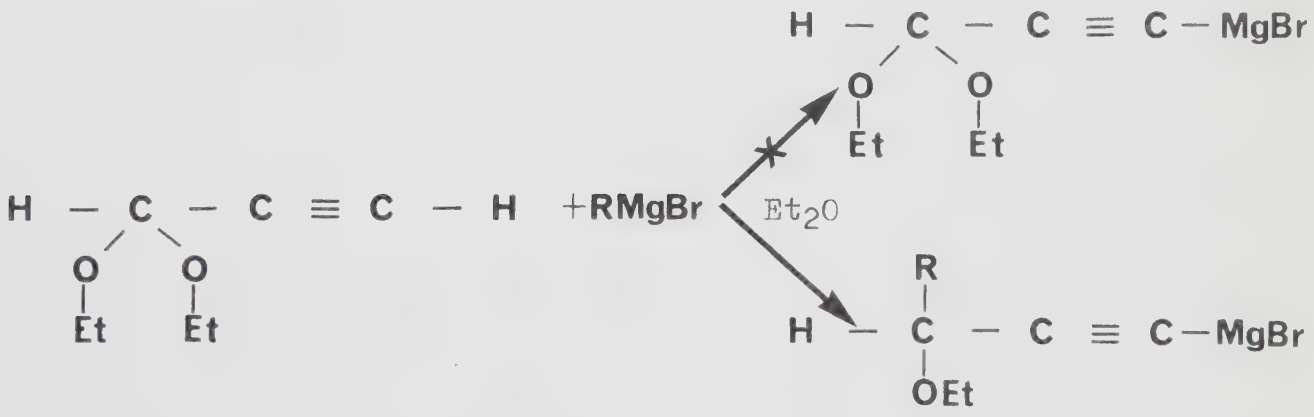
par le nombre important de publications relatives à leurs préparations (1 à 12). Cependant ,aucune de ces méthodes ne présente un caractère de généralité permettant de les utiliser en vue de la synthèse de structures polyfonctionnelles ; celles-ci conduisent généralement à des acétals acétyléniques simples 1 et ne sont pas applicables à la préparation de cétals ou d'acétals à fonction alcool 2 .



1 2

Nous avons pensé qu'il devait être possible , pour accéder à de telles structures , d'utiliser des composés organo-

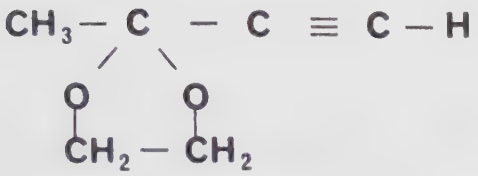
métalliques β -dialcoxylés acétyléniques . Or , lorsque nous avons commencé nos travaux (13 à 16) l'obtention de dérivés organométalliques à partir de cétals ou d'acétals β -dialcoxylés saturés ou insaturés n'avait pu pour des raisons diverses être réalisée (34,35,37,38). Dans le cas particulier de structures β -dialcoxylées insaturées , on trouvait dans la littérature ,GRARD (37) , HEILBRON (38) , des essais de formation du dérivé organomagnésien d'un acétal : le diéthoxy-1,1 propyne , par une réaction d'échange en milieu étheroxyde . A basse température ,malgré des condensations avec deux dérivés carbonylés et que l'on peut rapporter à des réactions d'éthynylation , GRARD n'a pu conclure à la formation d'un dérivé organomagnésien stable à la suite des échecs avec les sulfates d'alkyles . Il observait surtout dans les conditions habituelles d'expérimentation des réactions intermoléculaires entre l' acétal de l' aldéhyde propargylique et l' organomagnésien présent dans le milieu .



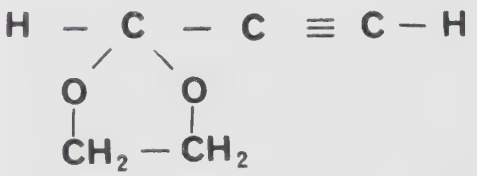
Les produits obtenus par HEILBRON présentaient des analyses incohérentes .RAUNIO et SCHROEDER (39) ont condensé de leur côté la cyclohexanone sur le diéthoxy-1,1 propyne dans l' ammoniac liquide en présence d' amidure de sodium . Toutefois , ils n' ont pas isolé l' acétal acétylénique de condensation .

Les résultats expérimentaux obtenus en série saturée(35) montrent que les dérivés organomagnésiens dialcoxylés stables

sont obtenus en opérant en milieu tétrahydrofuranne plutôt que dans l' éther . Cette conclusion nous a amené à étudier le rôle du solvant en série insaturée . Pour cela , nous avons utilisé des solvants plus basiques que l 'éther tels que le tétrahydrofuranne ou l' ammoniac liquide et ceci nous a permis d' obtenir les dérivés organolithiens , organosodiques et organomagnésiens d' un cétal: le méthyl-2 éthynyl-2 dioxolanne-1,3 **3** et d' un acétal : l' éthynyl-2 dioxolanne-1,3 **4**

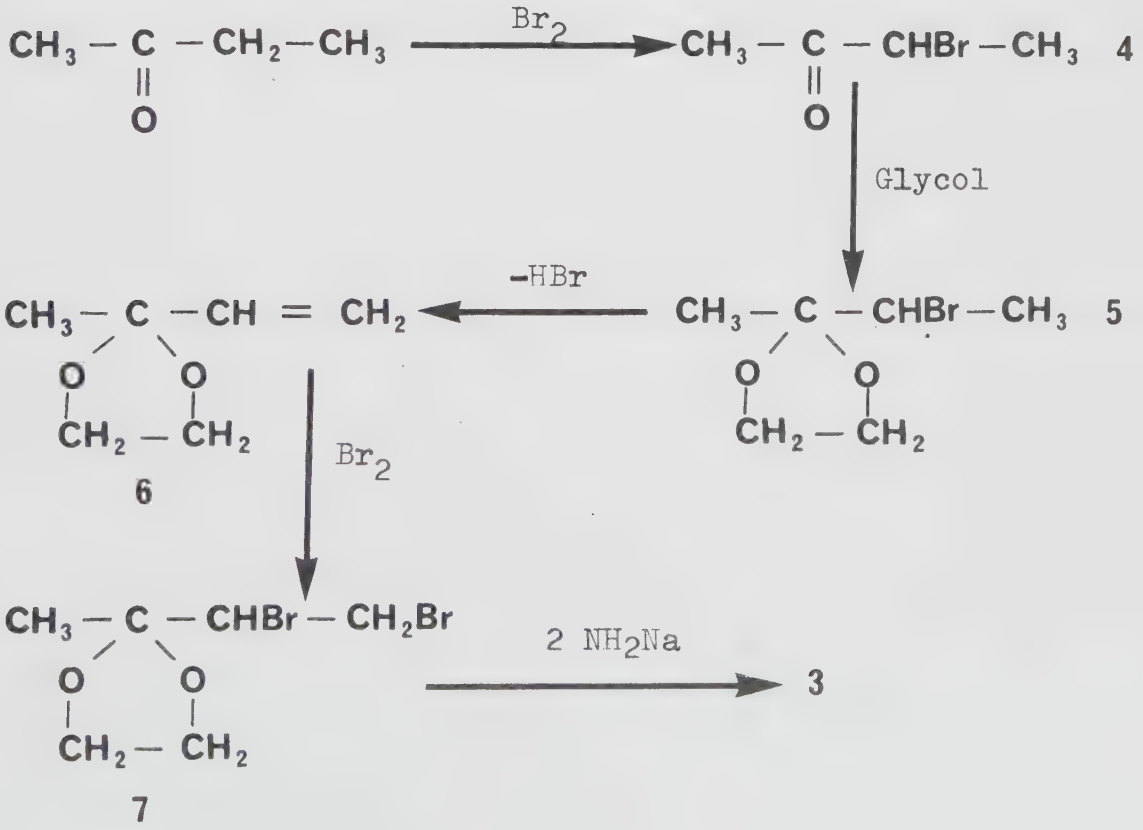


3

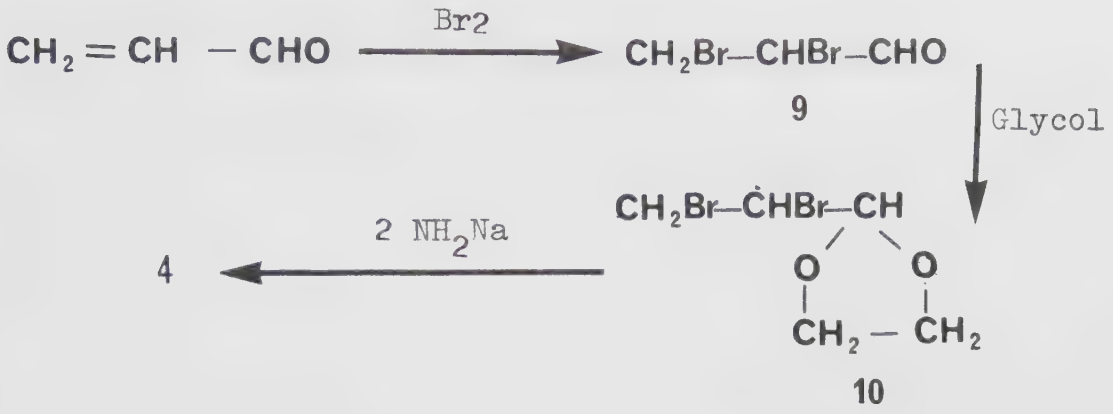


4

Préparation du méthyl-2 éthynyl-2 dioxolanne-1,3

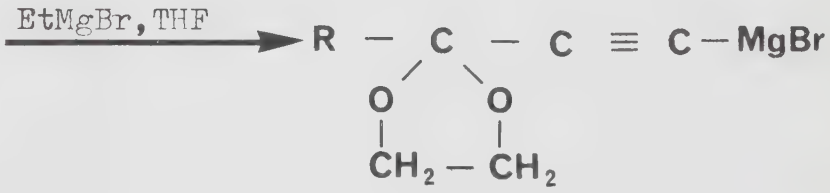


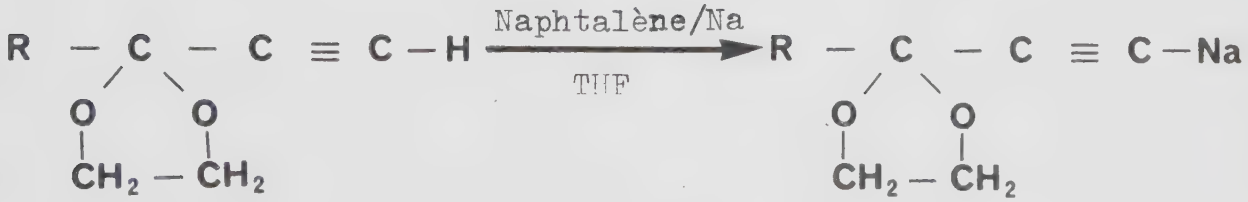
Préparation de l'éthynyl-2 dioxolanne-1,3

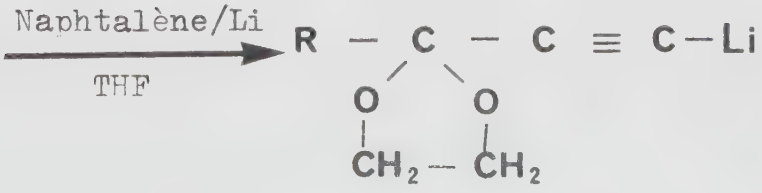


Préparation des composés organométalliques

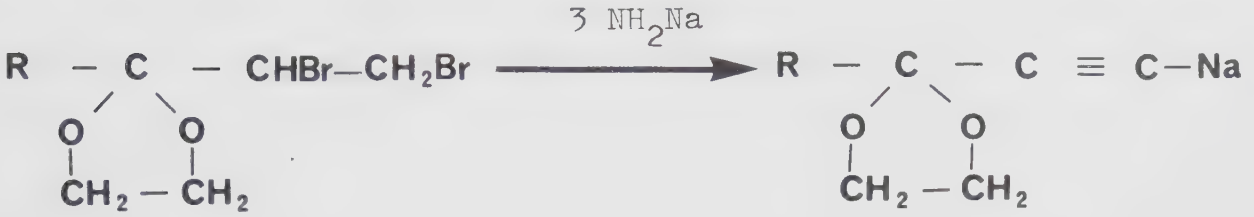
Ces dérivés ont été préparés par des réactions d'échanges effectuées dans le tétrahydrofuranne ou dans l'ammoniac liquide .





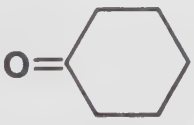
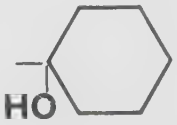


Le dérivé organosodique a été également préparé par l'action de l'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide sur l'acétal dibromé correspondant .



Il a été confirmé par WARD et ESTERBAUER (18,19) que le diéthoxy-1,1 propyne donne le dérivé organosodique correspondant en milieu ammoniac liquide .

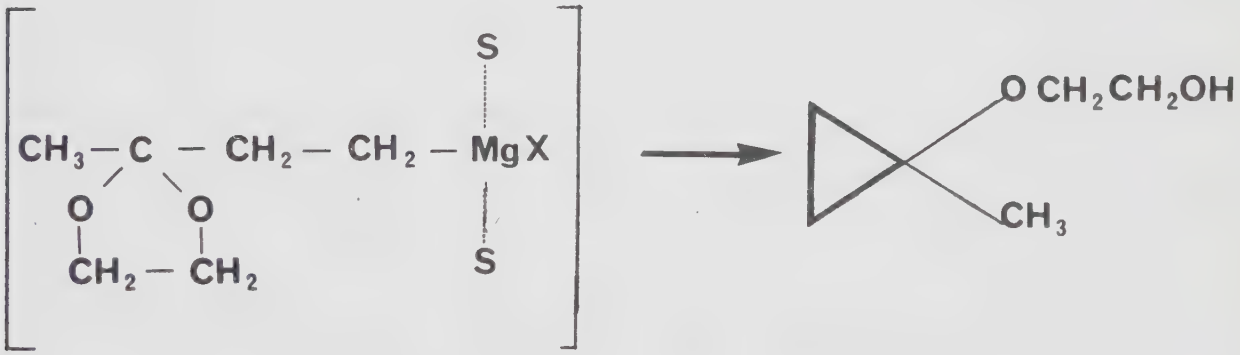
Le caractère normal de ces composés organométalliques a été vérifié par les réactions de condensations et d'hydrolyse qui ont fourni avec de bons rendements les produits attendus .

Produits de départ	Réactifs	Produits obtenus:A	Références
R=CH_3 , H	H_2O	—H	8 , 11
R=CH_3 , H	HCHO	—CH_2OH	12 , 19
R=CH_3 , H	CH_3CHO	—$CHOHCH_3$	13 , 20
R=CH_3	PrCHO	—CHOHPr	14
R=CH_3			15
R=CH_3, H	O= C$[CH_3]_2$	—HOC$[CH_3]_2$	16 , 21
R=CH_3, H	SO_4 $[CH_3]_2$	—CH_3	17 , 22
R=CH_3, H	SO_4 [Et]2	— Et	18 , 23

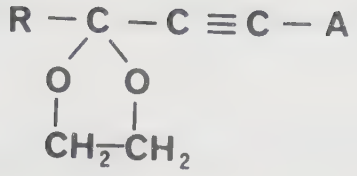
INTERPRETATION

Il apparait donc , d'après les résultats expérimentaux obtenus , que le rôle du solvant est très important pour la formation et la stabilité des dérivés organométalliques β -dialcoxylés insaturés . Il semblerait que le caractère beaucoup plus basique du tétrahydrofuranne et de l'ammoniac par rapport à l'éther assure une stabilité plus grande de la liaison C - O - C favorisant ainsi la formation du dérivé organométallique plutôt que la coupure de cette liaison déja observée par SPAETH (42) et TCHITCHIBABINE (43) .

Il est à rappeler qu'en série saturée , dans le cas de structures β -dialcoxylées , on observe une réaction de cyclisation portant certainement sur une structure organomagnésienne intermédiaire .



On admet dans ce cas (35) que la coupure de la liaison éther C - O - C s'opère par transfert électronique le long de la chaîne carbonée . Dans cette hypothèse , la stabilité des organométalliques α , β -acétyléniques que nous avons préparés s'expliquerait par l'impossibilité de la formation d'un cycle à trois chaînons à triple liaison intracyclique.



N	Calc.%	Tr.%		Calc.%	Tr.%	N
	$C_6H_8O_2$			$C_7H_{10}O_2$		
8	C 64,28	64,58		C 66,72	67,01	17
	H 7,14	6,96		H 8	7,60	
	$C_5H_6O_2$			$C_8H_{12}O_2$		
11	C 61,22	61,05		C 68,63	68,47	18
	H 6,02	6,12		H 8,64	8,67	
	$C_7H_{10}O_3$			$C_6H_8O_3$		
12	C 59,20	59,17		C 56,25	56,12	19
	H 7,10	7,06		H 6,25	6,28	
	$C_8H_{12}O_3$			$C_7H_{10}O_3$		
13	C 61,59	61,74		C 59,15	59,01	20
	H 7,75	7,63		H 7,04	7,01	
	$C_{10}H_{16}O_3$			$C_8H_{12}O_3$		
14	C 65,27	66,26		C 61,53	60,96	21
	H 8,69	7,82		H 7,68	7,44	
	$C_{12}H_{18}O_3$			$C_6H_8O_2$		
15	C 68,63	68,57		C 64,28	64,26	22
	H 8,27	8,64		H 7,14	7,10	
	$C_9H_{14}O_3$			$C_7H_{10}O_2$		
16	C 63,58	63,76		C 66,66	66,62	23
	H 8,30	8,45		H 7,93	8,22	

PARTIE EXPERIMENTALE

Généralités concernant les produits obtenus

La structure des composés obtenus a été établie par les constantes physiques (indications non corrigées, point de fusion instantané sur banc de Kofler), spectrographie infrarouge (Perkin-Elmer modèle infracord), résonance magnétique nucléaire (Varian A 60 ; les spectres étant effectués dans le tétrachlorure de carbone, les déplacements chimiques exprimés en δ par rapport au tétraméthylsilane pris comme référence interne et donnés en ppm).

Les dinitro 2,4 phénylhydrazones ont été obtenues par le réactif de BRADY et recristallisées dans l'alcool.

Tous les résultats obtenus correspondent à ceux des produits normalement attendus. Toutefois, pour les produits de condensations les plus lourds, on observe une certaine instabilité au cours de la distillation qui doit être effectuée sous un vide poussé.

PREPARATION DES COMPOSES ORGANOMETALLIQUES

1) Réactions effectuées dans le tétrahydrofuranne

a) Préparation des composés organomagnésiens

Dans un ballon de 500ml équipé d'un agitateur, d'un réfrigérant (protégé de l'humidité par un tube à chlorure de calcium) et d'une ampoule à chlorure de vinyle, on met 3,64g (0,15 mole) de magnésium en tournures fines dans 100ml d'éther anhydre. On additionne lentement 18,50g (0,17 mole) de bromure d'éthyle étendu dans 30ml de solvant anhydre. Quand la réaction est terminée, on refroidit à -30° et on ajoute le dérivé acétylénique (0,14 mole) dans 200ml de THF. Vers la fin de l'ad-

dition, on a un précipité blanchâtre et un fort dégagement d'éthane. Ensuite, on laisse revenir lentement à la température ordinaire, le précipité se redissout, la réaction est terminée par un léger chauffage.

b) Préparation des organolithiens et organosodiques

Ils sont préparés suivant les méthodes de NORMANT et ANGELO (40,41). Lorsque les complexes sont préparés, la solution est refroidie à -20° et additionnée du composé acétylénique (dans un égal volume de tétrahydrofuranne). On laisse ensuite revenir à la température ambiante ; le milieu se décolore avec apparition d'un précipité pâteux et très abondant.

2) Réactions effectuées dans l'ammoniac liquide

On opère dans un réacteur de 2l équipé d'un agitateur, d'une ampoule à chlorure de vinyle et d'un réfrigérant, l'ensemble protégé de l'humidité. Une solution d'amidure de sodium (0,53 mole) est préparée à partir de 12,2g de sodium dans l'ammoniac liquide (1l). Quand la réaction est terminée, on refroidit à -70° ensuite le dérivé dibromé (0,125 mole) 7 ou 10 étendu dans 250ml d'éther anhydre est additionné lentement. On a une réaction très vive, le mélange est ensuite abandonné pendant 5h à - 33°.

CONDENSATIONS ET HYDROLYSES

1) Réactions effectuées dans le tétrahydrofuranne

a) A partir des dérivés organomagnésiens

La solution contenant le composé organométallique est refroidie aux environs de 0° ; le dérivé à condenser (étendu dans 100ml de THF) est additionné assez rapidement. On laisse revenir

à température ambiante, puis on chauffe légèrement. Ensuite la solution est refroidie, puis jetée sur 50ml d'une solution saturée et froide de chlorure d'ammonium et de quelques ml d'ammoniaque. La couche organique est séparée, la couche aqueuse extraite trois fois à l'éther. Les différentes couches organiques sont réunies puis séchées sur CO_3K_2.

b) A partir des organolithiens et organosodiques

La solution contenant le composé organométallique est refroidie aux environs de -20°; le dérivé à condenser (dilué dans un égal volume de THF) est additionné au goutte à goutte. On laisse ensuite revenir à la température ambiante et on vérifie que la température ne dépasse pas 35° (réaction très exothermique même dans le cas des sulfates d'alcoyles). Lorsque la réaction est terminée on hydrolyse avec 30ml d'eau. On décante la couche aqueuse qu'on extrait trois fois à l'éther. Les différentes couches organiques sont réunies et mises à sécher sur CO_3K_2

2) Réactions effectuées dans l'ammoniac liquide

Le mélange contenant le composé organométallique ayant été abandonné 5h à - 33° est refroidi à - 50, - 60°. Le composé (0,125 mole) que l'on veut condenser, étendu dans 250ml d'éther anhydre, est additionné lentement. Le mélange est ensuite abandonné une nuit à - 33°.

Ensuite, 250ml d'éther anhydre sont ajoutés, l'ensemble refroidi à - 70° puis hydrolysé par 0,53 mole de $CLNH_4$. Le mélange est abandonné à la température ambiante sous agitation. La solution restante est filtrée; le précipité lavé à l'éther anhydre est dissout dans de l'eau que l'on extrait trois fois à l'éther. Les différentes couches organiques sont mélangées et séchées sur CO_3K_2.

REMARQUES

Ces différents dérivés organométalliques ont été condensés sur un certain nombre de composés (voir tableau 1). On peut en déduire :

1) Que leur réactivité vis à vis des dérivés carbonylés est pratiquement la même. Toutefois, pour les condensations dans le tétrahydrofuranne il est préférable d'utiliser le dérivé organomagnésien. En effet, il est assez difficile de séparer le naphtalène des produits obtenus à partir du complexe naphtalène-métal.

2) Que leur réactivité vis à vis des sulfates d'alcoyles peut être classée : réactivité organosodique $\simeq$ réactivité organolithien $>$ réactivité organomagnésien.

3) Que la méthode la plus intéressante par sa rapidité est celle où les réactions sont effectuées dans l'ammoniac liquide. Les rendements sont excellents compte tenu qu'ils sont calculés à partir du dérivé dibromé dans le cas de l'acétal **10** et du dérivé vinylique **6** dans le cas du cétal (il n'est pas nécessaire de distiller le cétal dibromé). Ce sont les rendements correspondant à cette réaction qui sont rapportés dans la partie expérimentale excepté pour les produits **12** et **19** .

Bromo-3 butanone-2 **4** ,

Obtenue suivant la méthode de CATCH (23)

Eb_{20} = 44° n_D^{20} = 1,4571 Rdt = 60-65%

Bromoéthyl-2 méthyl-2 dioxolanne1,3 **5** ,

Il est préparé suivant la méthode de SALMI (24). Une solution de **4** (2 moles) dans 500ml de benzène additionnée d'acide paratoluène sulfonique (1g) est chauffée avec de l'éthylène glycol (2,2 moles) à reflux dans un ballon d'1 l équipé d'un séparateur azéotropique. La réaction est terminée lorsqu'on a

obtenu la quantité théorique d'eau. La solution est ensuite refroidie à 0° et versée dans une ampoule à décanter contenant 1/4 l d'une solution de soude (15g/l) à 0°. La couche organique est décantée, la couche aqueuse extraite trois fois à l'éther. Les différentes couches organiques sont réunies et séchées sur chlorure de calcium. Après avoir chassé les solvants, une première distillation donne 370g de produit brut :

Eb_{18} = 76-80° Rdt = 95%

Après rectification :

Eb_{17} = 76° n_D^{23} = 1,4731

Analyse $C_6H_{11}BrO_2$: Calc. % : C 36,95 H 5,62
Tr. : 37,21 5,88

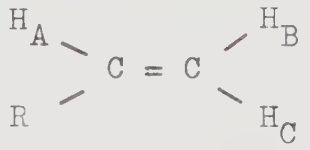
Vinyl-2 méthyl-2 dioxolanne-1,3 6,

On chauffe à 150° dans un ballon d'1 l muni d'un agitateur et d'un réfrigérant de gros diamètre, 580g de glycol anhydre dans lequel on fait barboter de l'argon. L'atmosphère d'argon évite les risques d'explosions lorsqu'on ajoute le sodium. Ensuite, 44,5g de sodium bien décapé (1,5 atome gramme) en petits morceaux de 1 à 2g sont ajoutés par le réfrigérant (réaction très exothermique); lorsque le sodium a complètement disparu le ballon est équipé d'un appareillage à distiller et d'une ampoule à chlorure de vinyle. Le bain est porté à 160° puis 5 (0,6 mole) est ajouté à une vitesse telle que l'on ait un produit distillant entre 110 et 120°. En fin de réaction, le distillat est récupéré jusqu'à ce qu'il ait un point d'ébullition voisin de 160°. Le tout est mis à sécher sur sulfate de magnésium. Après rectification, on obtient 58g de produit :

Eb_{760} = 111° n_D^{22} = 1,4213 Rdt = 85%

Analyse $C_6H_{10}O_2$: Calc. % : C 63,15 H 8,77
Tr : 63,44 9,05

Nous avons également préparé ce cétal suivant d'autres méthodes : par débromhydratation par de la potasse dans l'alcool éthylique ou amylique (3,25),Rdt=25%, par du tertiobutylate de potassium dans le tertiobutanol (26), Rdt = 50%.
IR (cm^{-1}) C - H (valence et torsion) : 3090, 1400, 985 et 910.
CH_3 : δ = 1,34 ppm (s);
$(CH_2O)_2$ massif centré à δ= 3,8 ppm ;



H_A = 5,78 ppm J_{AC} = 17,5 cps
H_C = 5,28 ppm J_{AB} = 10 cps
H_B = 5,05 ppm J_{BC} = 3,5 cps

<u>α,β-dibromoéthyl-2 méthyl-2 dioxolanne-1,3</u> **7**,

57g (0,5 mole) de **6** étendu de son volume d'éther anhydre sont mis dans un ballon de 250ml équipé d'un agitateur d'un réfrigérant (dans lequel on fait passer un thermomètre), et d'une ampoule à brome, le tout protégé de l'humidité. Après avoir refroidi à -50°, du brome anhydre 80g (0,5 mole) est additionné au goutte à goutte. Vers la fin de l'addition, il y a formation d'un précipité. La réaction terminée (décoloration) on séche sur SO_4Mg Après avoir chassé l'éther et distillé, on obtient 127g de produit.
$Eb_{1,5}$ = 80° n_D^{24} = 1,5189 Rdt = 93%

Analyse $C_6H_{10}Br_2O_2$: Calc. % : C 26,27 Br 58,31
Tr. : 26,68 57,92
On a une légère décomposition lors de la distillation qui doit être effectuée assez rapidement.

Ethynyl-2 méthyl-2 dioxolanne-1,3 **8** ,

Dans un réacteur de 2 l équipé d'un agitateur, d'une ampoule à chlorure de vinyle et d'un réfrigérant, est préparée selon la méthode décrite par HENBEST (28) une solution d'amidure de sodium (1,4 mole) dans 1,5 l d'ammoniac liquide. Lorsque la réaction est terminée l'ensemble est refroidi à -70° puis additionné au goutte à goutte de **7** non distillé, préparé à partir de 0,5 mole de **6** étendu dans 250ml d'éther anhydre. La réaction est très vive, ensuite le mélange est maintenu pendant 5h à -33°, puis refroidi à -70° et hydrolysé par 0,7 mole de chlorure d'ammonium en poudre. Il est ensuite abandonné à la température ambiante pour faire évaporer l'ammoniac ; en fin d'opération on chauffe légèrement au bain-marie. La solution restante est filtrée le précipité lavé par de l'éther anhydre, puis dissout dans de l'eau que l'on extrait trois fois à l'éther.

Les différentes couches organiques sont réunies et séchées sur carbonate de potassium. Après avoir chassé l'éther, distillé et rectifié, on obtient 39g de produit.

$Eb_{23} = 41°$ $n_D^{22,5} = 1,4293$ Rdt = 70%

IR : 3245 cm^{-1} (F) ($\equiv C - H$) ; 2100 cm^{-1} (F) $C \equiv C$

RMN :

$C\underline{H}_3$: $\delta = 1,58$ (s) ;

$\equiv C\underline{H}$: $\delta = 2,45$ (s)

$(C\underline{H}_2O)_2$: $\delta = 3,92$ (s)

Dibromo-2,3 propanal **9** ,

Préparé suivant la méthode de CLAISEN (30) à partir de l'acroléine.

$Eb_{0,07} = 39°$ $n_D^{22} = 1,555$ Rdt = 50%

α, β -dibromoéthyl-2 dioxolanne-1,3 **10** ,

Préparé à partir de **9** (0,86 mole) suivant la méthode de SALMI (24). Obtenu 200g.

$Eb_{0,03}$ = 83-84° n_D^{23} = 1,533 Rdt = 90%

Analyse $C_5H_8Br_2O_2$: Calc. % : C 23,56 H 2,98
Tr. : 23,20 2,72

Ethynyl-2 dioxolanne-1,3 **11** ,

Préparé dans l'ammoniac liquide suivant la méthode décrite précédemment à partir de **10** (0,5 mole). Obtenu 34g

Eb_{14} = 39° n_D^{22} = 1,441 Rdt = 70%

IR : 3245 cm^{-1} (F), ≡C - H ; 2090 cm^{-1} (F), C ≡ C

RMN :

- $\underline{H}C(O)_2$: δ = 5,55 (d), J = 1,2 cps

$(C\underline{H}_2O)_2$ - : δ = 3,92 (m)

$\underline{H}$ - C ≡ : δ = 2,55 (d), J = 1,2 cps

Méthyl-2 (propyne-1 ol-3) yl-2 dioxolanne-1,3 **12** ,

Il est préparé suivant la méthode de GUEST (31). Dans le montage ayant servi à la préparation du dérivé organomagnésien (voir indications générales) l'ampoule à chlorure de vinyle est supprimée et remplacée par un tube en U d'assez gros diamètre, muni de deux rodages. Le tube se trouve à environ 1cm au-dessus de la solution magnésienne qui est fortement agitée, son autre extrémité est reliée à un ballon rodé contenant du trioxyméthylène (30g) qui est dépolymérisé par chauffage. Il convient de refroidir la solution car la réaction est très énergique. Après

hydrolyse alcaline, on filtre pour éliminer l'excés de trioxyméthylène qui n'a pas réagi. Après distillation et rectification on obtient 8,8g de produit.

$Eb_{0,1}$ = 91° n_D^{21} = 1,4736 Rdt = 50%

DNPH : F = 141-142°

Analyse : Calc. % : C 47,49 N 20,14
Tr. : 47,79 20,21

IR : 3400cm^{-1} (F) (OH), 2230cm^{-1}, C ≡ C

RMN :

$\underline{H}O - C\underline{H}_2 - C$ / $(C\underline{H}_2O)_2$ } δ= 3,96-4,2 massif

$C\underline{H}_3$ δ= 1,65 (s)

Méthyl-2 (butyne-1 ol-3) yl-2 dioxolanne-1,3 **13** ,

Obtenu 12g

$Eb_{0,2}$ = 93° $n_D^{20,5}$ = 1,4668 Rdt = 61,5%

DNPH : F = 145°

Analyse $C_{12}H_{12}O_5N_4$: Calc. % : C 49,32 H 4,14 N 19,17
Tr. : 48,98 4,32 19,01

IR (cm^{-1}) : C - OH : 3400 ; C ≡ C : 2230

RMN(ppm)

$\underline{H} - C(CH_3)(OH)$: 4,5 (q), J = 7 cps

H - O : 4,2 (s)

$(C\underline{H}_2O)_2$: 4 ppm (s)

$C\underline{H}_3$ - CHOH : 1,4 ppm (d), J = 7 cps

$C\underline{H}_3C$ (OGL) : 1,6 ppm (s)

Méthyl-2 (hexyne-1 ol-3) yl-2 dioxolanne-1,3 **14**,

Obtenu 14g
$Eb_{0,17}$ = 101° n_D^{17} = 1,4684 Rdt = 60%

Analyse $C_{10}H_{16}O_3$: Calc. % : C 65,27 H 8,69
Tr. : 66,26 7,82

On a une légère décomposition lors de la distillation.

Méthyl-2 (cyclohexanone ol-1) éthynyl-1 yl-2 dioxolanne-1,3 **15**,

Obtenu 5,5g
$Eb_{0,15}$ = 120° n_D^{20} = 1,4923 Rdt = 20%

Méthyl-2 (butyne-1 méthyl-3 ol-3) yl-2 dioxolanne-1,3 **16**,

Obtenu 13g
$Eb_{0,25}$ = 86° n_D^{22} = 1,4595 Rdt = 61%
DNPH : F = 145°

Analyse $C_{13}H_{14}O_5N_4$: Calc. % : C 50,97 H 4,61 18,29
Tr. : 51,12 4,83 18,18

IR ν (cm^{-1}) : C - OH : 3400 ; C ≡ C : 2230
RMN δ (ppm)
HO : 4,3 (s)
$(CH_2O)_2$ - : 4 (s)
$(CH_3)_2$ - C : 1,45 (s)
CH_3 - C (OGL) : 1,6 (s)

Méthyl-2 (propyne-1) yl-2 dioxolanne-1,3 **17**,

Obtenu 8g

Eb_{12} = 56° $n_D^{21,5}$ = 1,4478 Rdt = 51%
DNPH : F = 149°, ibid Litt. (32)
IR (cm^{-1}) : C ≡ C : 2269, 2210
RMN :
$(C\underline{H}_2O)_2$: 3,92 ppm (s)
$C\underline{H}_3$ - C (OGL) : 1,55 ppm (s)
$C\underline{H}_3$ - C ≡ : 1,82 ppm (s)

Méthyl-2 (butyne-1) yl-2 dioxolanne-1,3 **18**,

Obtenu 10g
$Eb_{0,3}$ = 35° n_D^{21} = 1,4457 Rdt = 57%
DNPH : F = 144°, ibid. Litt. (33)
IR ν (cm^{-1}) : C ≡ C : 2220
RMN :
CH_3 -$C\underline{H}_2$: 2,2 ppm (q), J = 7,5 cps
$C\underline{H}_3$ CH_2 : 1,15 ppm (t), J = 7,5 cps
$C\underline{H}_3$ - C (OGL) : 1,55 ppm (s)

(Propyne-1 ol-3) yl-2 dioxolanne-1,3 **19**,

Obtenu à partir du dérivé organomagnésien selon la méthode de GUEST (31)
$Eb_{0,03}$ = 92° $n_D^{20,5}$ = 1,4847 Rdt = 70%
DNPH : F = 120°

Analyse $C_{10}H_8O_3N_4$: Calc. % : C 45,81 H 3,13 N 21,08
Tr. : 45,45 3,03 21,21

IR ν (cm^{-1}) : OH : 3350, C ≡ C : 2230
RMN :
$\underline{H}$ - C (OGL) : 5,7 ppm (t), J = 1
$\underline{H}$ - O, $(C\underline{H}_2O)_2$: 4 ppm (m)
HO - $C\underline{H}_2$ - : 4,3 ppm (d), J = 1

(Butyne-1 ol-3) yl-2 dioxolanne-1,3 **20**,

Obtenu 11,8g
$Eb_{0,02}$ = 94° n_D^{20} = 1,4784 Rdt = 67%
DNPH : F = 98°

Analyse $C_{11}H_9O_5N_4$: Calc. % : C 48,20 N 20,14
Tr. : 47,71 20,21

IR (cm^{-1}) : OH : 3390 ; C ≡ C : 2230
H - C (OGL) : 5,6 ppm (s)

$$\underline{H} - \overset{CH_3}{\overset{|}{C}} - OH$$: 4,52 ppm (q), J = 7 cps
HO - : 4,12 ppm (s)
$(C\underline{H}_2O)_2$: 4 ppm (m)
$C\underline{H}_3$ - CH(OH) : 1,4 ppm (d), J = 7 cps

(Butyne-1 méthyl-3 ol-3) yl-2 dioxolanne-1,3 **21**,

Obtenu 11g
$Eb_{0,03}$ = 90-91° n_D^{23} = 1,4705 Rdt = 56,5%
DNPH : F = 127°

Analyse $C_{12}H_{11}O_5N_4$: Calc. % : C 49,31 H 4,10 N 19,17
Tr. : 49,03 4,20 19,13

IR (cm^{-1}) : OH : 3390 ; C ≡ C : 2215
RMN
H - C (OGL) : 5,62 ppm (s)
$(C\underline{H}_3)_2$: 1,49 ppm (s)
HO, $(C\underline{H}_2O)_2$: 3,98 ppm (m)

(Propyne-1) yl-2 dioxolanne-1,3 **22**,

Obtenu 9g
Eb_{15} = 66° n_D^{23} = 1,4586 Rdt = 64%
DNPH : F = 140°

Analyse $C_{10}H_7O_4N_4$: Calc. % : C 48,38 N 22,58
Tr. : 48,52 22,48

IR $\nu(Cm^{-1})$: C ≡ C : 2255
RMN :
H - C (OGL) : 5,55 ppm (q), J = 1,7 cps
$(CH_2O)_2$ - : 3,9 ppm (m)
CH_3 : 1,65 ppm (d), J = 1,7 cps

Pour éliminer le sulfate de méthyle en excés, les solutions éthérées obtenues après hydrolyse et extraction sont évaporées sous vide, puis mises à agiter avec un égal volume d'une solution de NaOH à 10% pendant 3h. Ce mélange est ensuite décanté puis extrait trois fois à l'éther.

(Butyne-1) yl-2 dioxolanne-1,3 **23**,

Obtenu 9g
Eb_9 = 68° n_D^{17} = 1,459 Rdt = 70%
DNPH : F = 91°

Analyse $C_{11}H_9O_4N_4$: Calc. % : C 50, 38 N 21, 37
Tr. : 50, 22 21, 19

H - C (OGL) : 5,5 ppm (m)
$(CH_2O)_2$ - : 3,9 ppm (m)
CH_3 - CH_2- : 2,27 ppm (q)
CH_3 - CH_2- : 1,16 ppm (t)

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. L. VIGUIER, Ann. Chim., 1913, 28, 433
(2) J. WIEMANN et M. CHAPERON, C.R. Acad. Sci., 1951, 232, 2332
(3) C. F. H. ALLEN et C. O. EDENS, Org. Synth., Coll. Vol. III, J. WILEY et SONS, Ed. New York, 1955, p. 731
(4) J. NYS et A. VAN DORMAEL, Bull. Soc. chim. belges, 1956, 65, 809
(5) CLAISEN, Ber., 1898, 31, 1022
(6) R. A. RAPHAEL, Acetylene compounds in Organic Synthese, L London, 1955, p. 2 à 74
(7) M. H. DURAND et L. PIAUX, C.R. Acad. Sci., 1959, 248, 560
(8) A. V. BOGDANOVA, G. K. KRASINILKOVA, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 1957, 114, 1250-1253
(9) R. GELIN et A. ARCIS, C.R. Acad. Sci., 1966, 263, 499
(10) B. W. HOWK et J. C. SAUER, J. amer. chem. Soc., 1958, 80, 4607
(11) W. FRANKE et H. MEISTER, Chemische Werke Huls Akt. Ges., 1, 019, 294, Nov. 14, 1957, Cl 120
(12) I. ICHIKIZAKI, C. YAA, Y. FUJITA et Y. HASCHE, Bull. chem. Soc. Jap., 1955, 28, 80.
(13) C. FEUGEAS et G. GIUSTI, Bull. Soc. chim., 1966, p. 2133
(14) C. FEUGEAS et G. GIUSTI, Bull. Soc. chim., 1966, p. 2143
(15) C. FEUGEAS et G. GIUSTI, C.R. Acad. Sci., 1967, 264, 1772-1774.
(16) C. FEUGEAS et G. GIUSTI, C.R. Acad. Sci., 1967, 265, 455-456
(17) H. NORMANT et C. FEUGEAS, C.R. Acad. Sci., 1959, 248, 423.
(18) J.P. WARD et D.A. VAN DORP, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1967, 86, n° 6, 545.
(19) H. ESTERBAUER et W. WEGER, Monatsh. Chem., 1967, 98, 5, 1964
(20) E. L. BURWELL, Chem. Rev., 1954, 4, 615
(21) V. GRIGNARD, C.R. Acad. Sci., 1910, 151, 322.

(22) G. STADNIKOV, Ber., 1913, 46, 2496.
(23) J. R. CATCH, D. H. HEY, E. R. JONES et WILSON, J. chem. Soc. 1948, p. 275.
(24) E. S. SALMI, Ber., 1938, 71, 1803.
(25) M. STOLL, J. HULSTKAMP et A. ROUVE, Helv. chim. Acta, 1948, 31, 543.
(26) S. M. Mc ELVAIN, R. L. CLARKE et G. D. JONES, J. amer. chem. Soc., 1942, 64, 1968.
(27) J. F. ARENS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1955, 74, 271.
(28) H. B. HENBEST, E. R. H. JONES et I. M. S. WALLS, J. chem. Soc., 1950, p. 3646.
(29) K. BOWDEN, I. M. HEILBRON, E. R. H. JONES et B. C. L. WEEDON J. chem. Soc., 1964, p. 39.
(30) L. CLAISEN, Ber., 1898, 31, 1022.
(31) H. H. GUEST, J. amer. chem. Soc., 1925, 47, 860.
(32) G. MARTIN, C.R. Acad. Sci., 1957, 245, 1133.
(33) A. A. PETROV et YU.I. PORFIR'EVA, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. 1953, 90, 561.
(34) L. WILLIMAN et H. SCHINTZ, Helv. chim. Acta, 1949, 32, 2156.
(35) H. NORMANT et C. FEUGEAS, Bull. Soc. chim., 1963, p. 2568.
(36) C. FEUGEAS et J. P. GALY, C.R. Acad. Sci. 1968, 266, 1175.
(37) J. GRARD, Ann. Chim., 1930 (10), 13, 336, 81.
(38) I. M. HEILBRON, E. R. H. JONES et H. P. KOCH, J. chem. Soc., 1942, p. 735.
(39) E. K. RAUNIO et H. A. SCHROEDER, J. org. Chem., 1957, 23, 570.
(40) H. NORMANT et B. ANGELO, Bull. Soc. chim., 1961, p. 1988.
(41) H. NORMANT et B. ANGELO, Bull. Soc. chim., 1960, p. 354.
(42) E. SPAETH, Ber., 1914, 47, 766.
(43) E. E. TCHITCHIBABINE et S. A. JELGASIN, Ber., 1914, 47, 1843

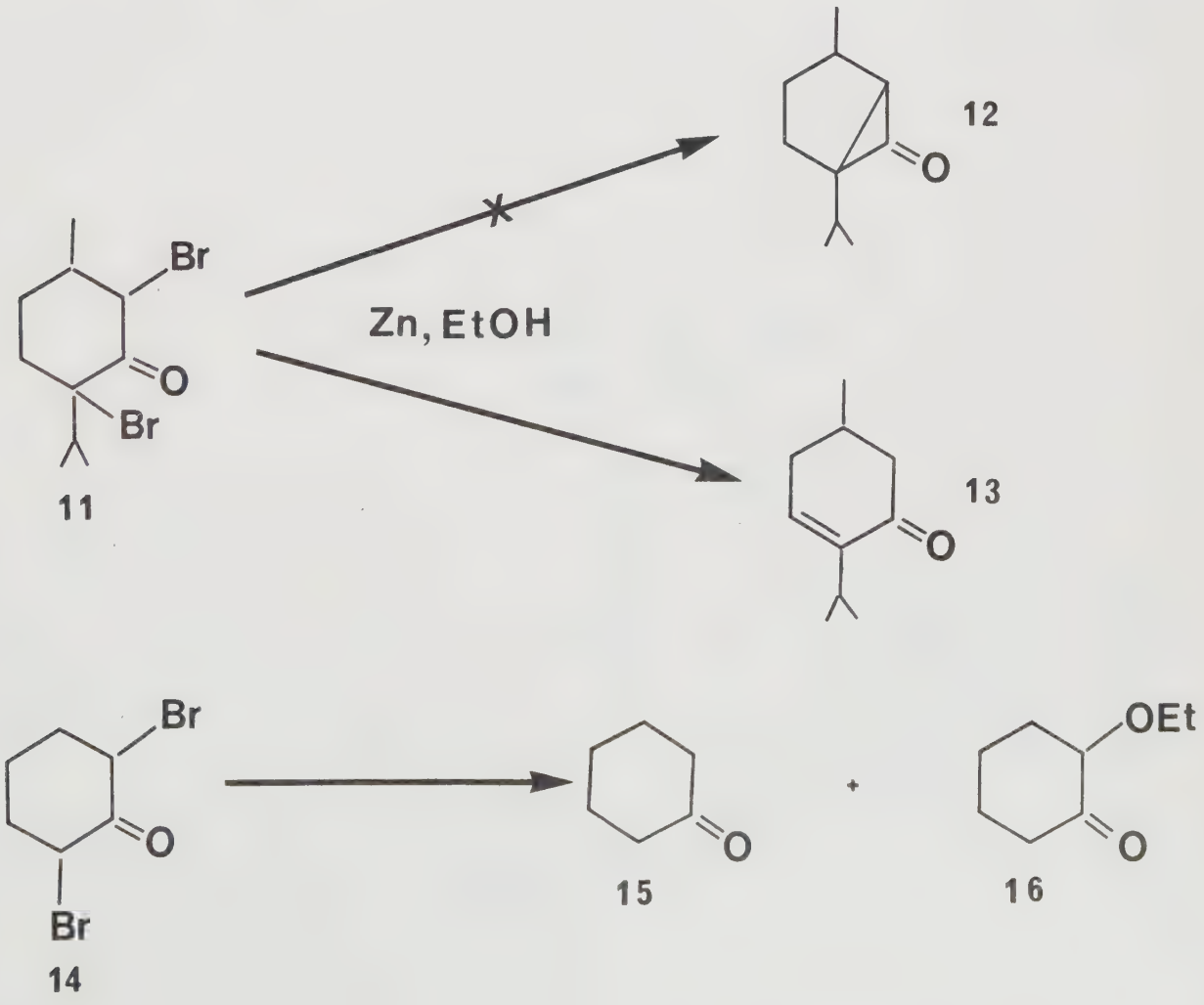
CHAPITRE II

ACTION DES METAUX SUR LES ACETALS

α,α' DIBROMES : SYNTHESE D'ALLENES ET

D'ACETALS DE CYCLOPROPANONES

Quoique ayant fait des progrés considérables, au cours de ces dernières années, la synthèse des petits cycles présente encore un certain nombre de difficultés, en particulier en qui concerne les cyclopropanones. En effet, et malgré le grand nombre de publications qui leurs ont été consacrées (1—12), elles n'ont pu, jusqu'à présent, être obtenues de façon préparative. Du fait de leur très grande réactivité, des réactions classiques, comme les carbocyclisations par les métaux de dihalogénures-1,3 (13 à 15), ne sont pas applicables à leurs préparations. Ainsi, JACQUIER et SOULIER (16) contrairement à GUHA et NAIR (17) ont montré que la dibromomenthone **11** traitée par du zinc dans l'éthanol ne conduit pas à la bicyclo (0,1,3) méthyl-2 isopropyl-5 hexanone-6 **12** mais à la méthyl-1 isopropyl-4 cyclohexanène-4 one-5 **13** et que la dibromo-1,5 cyclohexanone **14** conduit à deux composés **15** et **16** (fig.1)



Hoffmann, par contre, a obtenu par l'action du couple zinc-cuivre sur la dibromo-2,4 diméthyl-2,4 pentanone-3 17 dans le diméthylformamide un époxyde éthylénique 18 (fig. 2)

17 18

Figure 2

Pour éviter ces réactions "anormales" l'idée d'utiliser une fonction carbonyle potentielle semblait séduisante; la réaction serait alors susceptible de conduire aux cyclopropanones bloquées sous forme de cétals (fig. 3)

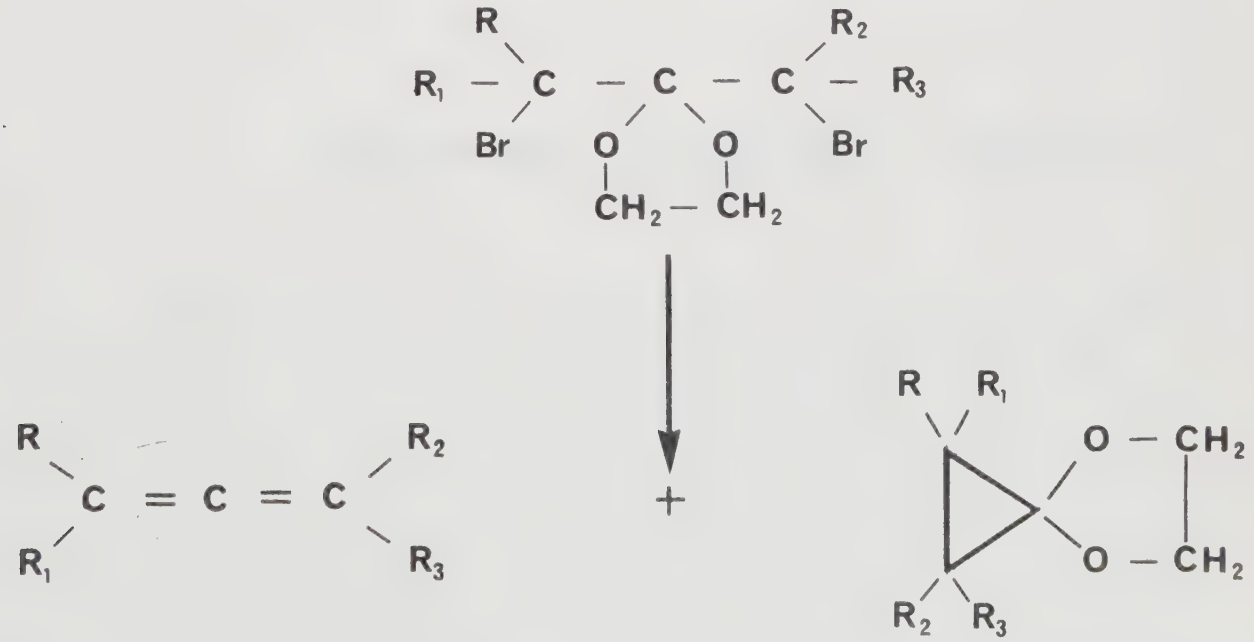


Figure 3

Cependant, l'évolution de la réaction pouvait ne pas être univoque ; il est bien connu aujourd'hui (19-28) que les acétals α halogénés réagissent "anormalement" avec les métaux pour donner des éthers d'énols (fig. 4). Il n'était pas exclu que la réaction évolue dans le sens d'une double élimination conduisant à des composés alléniques (fig. 3); il semblait même probable que les deux réactions aient lieu simultanément.

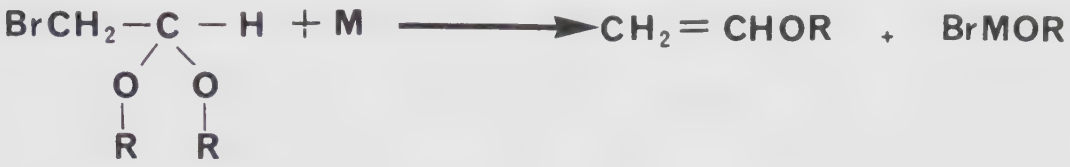


Figure 4

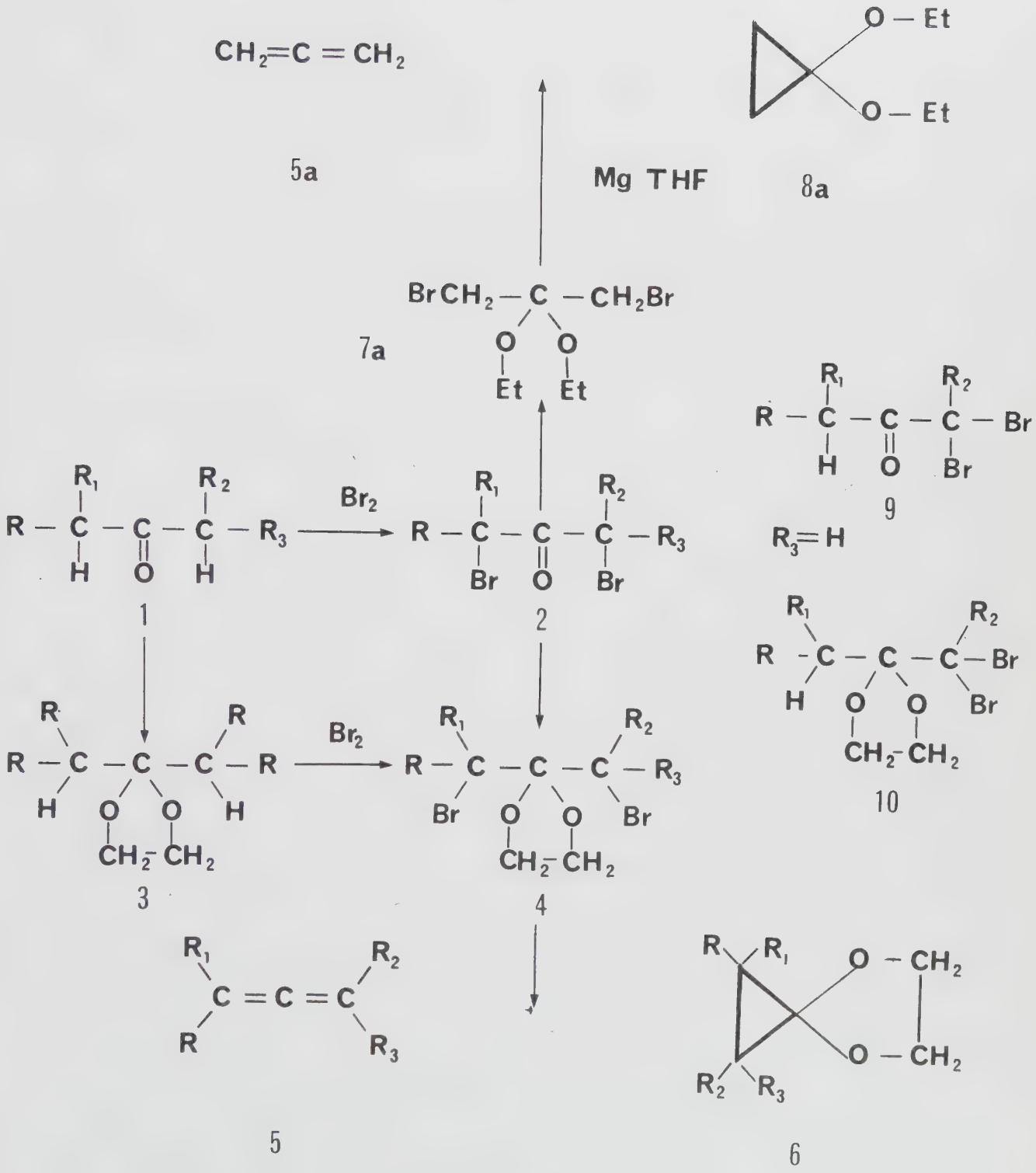
C'est en particulier l'étude de cette réaction qui fait l'objet de ce travail dans lequel on peut distinguer deux parties:

- -Préparation des acétals α, α' dibromés
- -Action des métaux sur ces acétals

PREPARATION DES ACETALS DIBROMES

Lorsque nous avons commencé nos travaux, on ne connaissait en série linéaire que peu d'exemples d'acétals α,α'dibromés il semble même que ces travaux étaient limités au premier terme (29); par contre en série cyclique un excellent travail avait été effectué par GARBISCH (30). Cependant, la méthode consistant à bromer une cétone en milieu méthanolique ne s'applique pas à la préparation d'acétals α,α'dibromés linéaires. Pour la préparation de ces acétals nous avons utilisé successivement deux méthodes qui consistent soit en une acétalisation de cétones dibromées soit en une bromuration d'acétals (fig.5)

Figure 5


CH2=C=CH2
5a
Mg THF
8a
O – Et
O – Et
BrCH2 – C – CH2Br
O
O
Et
Et
7a
R1
R2
R – C – C – C – Br
H
O
Br
9
R3 = H
Br2
1
2
3
4
5
6
10

1/ Acétalisation de cétones dibromées

Les cétones α,α dibromées **2** que nous avons utilisées ont été préparées suivant le mode opératoire de LAPPE (31) qui consiste à bromer les cétones **1** en milieu acide bromhydrique ; ceci permet d'éviter la formation des cétones isomères gemdibromées **9**. Les acétals **4** et **7** sont ensuite obtenus suivant la méthode de SALMI (32) ou de CLAISEN (33). Ces procédés valables dans le cas de cétones peu encombrées ne permettent plus (34,35) lorsque les groupements R deviennent importants d'obtenir les acétals correspondants. Un phénomène analogue a été observé par DJERASSI (36) avec des cétones ayant des groupements importants en α du carbonyle.

2/ Dibromuration d'acétals

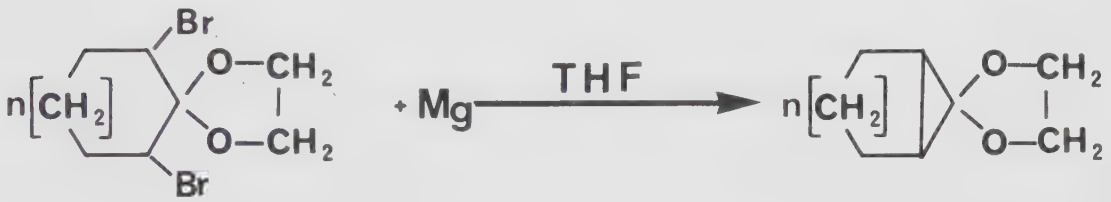
La monobromuration d'acétals linéaires a été effectuée par HARTUNG et ADKINS (37). En opérant dans les mêmes conditions que ces auteurs (en présence de carbonate de potassium) on observe à côté des acétals attendus **4** la formation des composés isomères **10** difficilement séparables. Par contre, la dibromuration des acétals dans l'éther sans carbonate de potassium conduit avec de bons rendements aux acétals dibromés attendus. Ces composés ont été caractérisés par spectrographie infrarouge (absence de la vibration de valence du groupement carbonyle), analyses centésimales et par résonance magnétique nucléaire. A ce sujet, nous tenons à signaler que les problèmes de stéréochimie présentés par certains produits ne seront pas examinés dans ce travail et que les données de résonance magnétique nucléaire sont purement "analytiques"pour caractériser les produits et non une approche rigoureuse. Néanmoins, on peut remarquer :

- une non équivalence des protons du groupement dioxolanne lorsque celui-ci est différemment substitué, particulièrement marquée dans le cas du composé **4f** (spectre du type A_2B_2)
- une non équivalence des protons de l'enchainement $-CH_2Br$ avec les composés **4b** et **4c** ; on observe un spectre du type AB avec une constante de couplage égale à J = 11 cps.

ACTION DES METAUX SUR LES ACETALS DIBROMES

1 Action du magnésium

Elle se fait dans les conditions habituelles de la réaction de GRIGNARD, le solvant étant du tétrahydrofuranne. La réaction est très vive et porte le solvant à ébullition. On obtient un mélange de dérivés alléniques **5** et d'acétals de cyclopropanones **6** (dioxa-4,7 spiro [2,4] heptanes) dans le cas des acétals de cétones linéaires (fig.5), et des structures spirobicycliques dans le cas des acétals de cétones cycliques.



Les rendements en allènes et en acétals de cyclopropanones dépendent de la nature et du nombre des substituants. Ils sont plus importants en acétals de cyclopropanones lorsque l'acétal dibromé de départ est plus encombré ; le phénomène inverse est observé dans le cas des allènes.

2 Action du zinc

Elle se fait dans l'hexaméthylphosphotriamide à 120° et sous vide. On obtient également un mélange d'acétals et d'allènes **5** avec une nette prédominance de ces derniers.

Ces différents composés ont été identifiés par analyses centésimales spectrographie infrarouge et de résonance magnétique nucléaire. Comme précédemment, les problèmes de stéréochimie présentés par certains produits ne feront pas l'objet d'une étude dans ce travail.

INTERPRETATION

L'action des métaux sur les acétals α,α'dibromés peut conduire à deux types de réactions :

- une double élimination en α conduisant aux allènes
- une Y carbocyclisation conduisant aux acétals de cyclopropanones

Ces deux réactions peuvent s'expliquer soit par l'intermédiaire de structures organométalliques qui évolueraient pour donner les produits de la réaction ou encore suivant le mécanisme classique (52) de débromuration de dihalogénures(fig. 6).

Le ou les mécanismes de ces réactions pourront être établis d'une manière correcte lorsqu'on aura totalement élucidé les problèmes de stéréochimie concernant certains produits. On pourra ainsi déterminer si la réaction est ou n'est pas stéréospécifique et par la même conclure s'il s'agit d'une simple réaction d'élimination ou bien si l'on passe par une structure organométallique (ou un intermédiaire carbanionique). On peut actuellement, par analogie avec des travaux précédents (28,38-41) concernant l'action des métaux sur les éthers ou les acétals porteurs en α d'une fonction halogénée, prévoir que la réaction peut se faire par l'intermédiaire d'une structure organométallique. Un argument en faveur de cette hypothèse nous est fourni par GARBISCH qui montre que les acétals α,α'dibromés de cyclanones placés dans les conditions d'une simple réaction d'élimination conduisent non pas à des acétals de cyclopropanones mais à des acétals éthyléniques. Ceci peut expliquer les faibles rendements obtenus en allènes dans le cas du couple magnésium, tétrahydrofuranne avec les acétals **4** les plus substitués, l'attaque d'un deuxième atome de brome par le magnésium étant d'autant

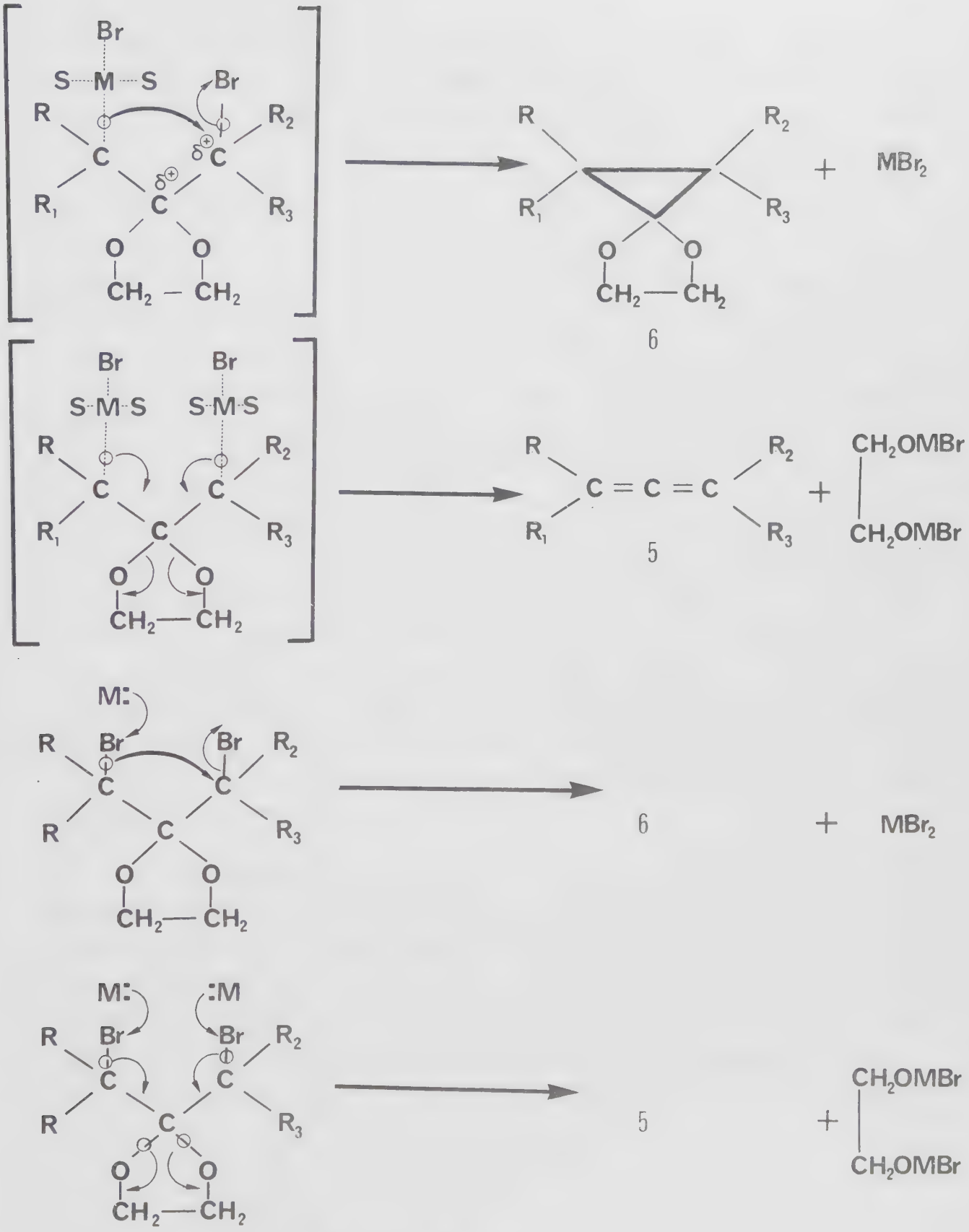

Br
S M S
Br
R
R2
C
C
R1
C
R3
O
O
CH2 — CH2
MBr2
6
Br
Br
S M S
S M S
C = C = C
CH2OMBr
CH2OMBr
5
M:
:M

Figure 6

plus difficile que les substituants sont plus importants. Dans le cas où les groupements R sont peu importants, seule l'électropositivité relative des atomes de carbone en α et β influencerait le sens de la réaction. En fait, ces réactions sont certainement plus complèxes et d'autres facteurs, comme la nature du groupement partant, doivent également intervenir. On peut remarquer à ce sujet que le remplacement du groupement dioxolanne par deux groupements diéthoxy (cas des acétals **4a** et **7a**) modifie fortement le sens de la réaction qui évolue préférentiellement vers la formation de dérivés allèniques. Dans le cas du couple zinc-hexaméthylphosphotriamide les différences de rendements en allènes doivent être reliées à la stabilité de ces composés. En effet, expérimentalement il apparait que les termes supérieurs sont beaucoup plus stables que leurs homologues inférieurs qui se polymérisent principalement par élévation de température (42). De plus, lorsqu'on observe de faibles rendements en dérivés alléniques (cas du propadiène-1,2 et du butadiène-1,2) la réaction n'évolue pas pour autant vers la formation d'acétals de cyclopropanones. Dans ces deux cas d'ailleurs, les rendements en allènes sont très variables et on ne décèle parfois que quelques traces de ces composés. Néanmoins, le couple zinc-hexaméthylphosphotriamide favorise le formation de dérivés alléniques.

Les différences de résultats obtenus à partir du tétrahydrofuranne et de l'hexaméthylphosphotriamide peuvent trouver une explication en considérant les différents mécanismes permettant d'obtenir les produits de la réaction. En effet, il y a compétition entre une β élimination et une γ substitution ; des études ont montré (43a) que lorsque les deux chemins réactionnels sont possibles l'hexaméthylphosphotriamide favorise souvent

les réactions d'élimination et ceci d'autant plus (43b) que les températures sont plus élevées. D'autres auteurs (13,15, 44) recommandent également d'opérer à des températures basses pour effectuer ces réactions de carbocyclisations ; d'ailleurs, une réaction effectuée à 70° avec du zinc et un égal mélange des deux solvants à partir du composé **4b** a permis d'obtenir l'acétal de cyclopropanone **6b** avec des rendements très voisins de ceux obtenus avec le couple magnésium-tétrahydrofuranne, par contre on n'a pas récupéré d'allène.

CONCLUSION

L'étude de l'action des métaux sur les acétals α,α' dihalogénés semble intéressante à plusieurs points de vue :

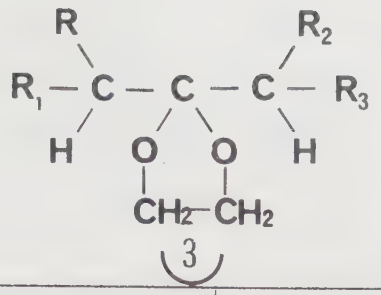
- Elle a tout d'abord permis de montrer que les réactions anormales des acétals α halogénés, si longtemps considérées comme un obstacle à leur utilisation (45), peuvent être d'un grand intérêt, dans le cas d'acétals α,α' dihalogénés, pour la synthèse univoque de composés alléniques.

- Elle a également permis de préparer avec d'assez bons rendements de nouveaux acétals de cyclopropanones dont on ne connait que très peu d'exemples surtout en ce qui concerne les termes non substitués par des hétéoatomes (46-49)

Nous avons montré par la préparation de structures spirobicycliques le caractère général de cette réaction ainsi que son intérêt préparatif par la possibilité d'orienter, par le choix des conditions expérimentales, la formation d'allènes ou d'acétals de cyclopropanones.

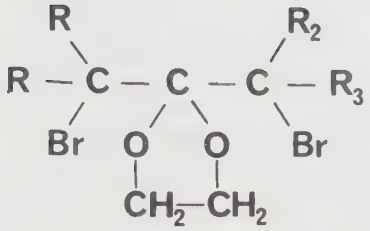
N^0	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
R	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
R_1	H	H	H	H	H	H	CH_3	C_2H_5	CH_3	$[CH_2]_3$	$[CH_2]_4$
R_2	H	CH_3	C_2H_5	C_6H_{13}	C_6H_5	CH_3	CH_3	C_2H_5	C_3H_7		
R_3	H	H	H	H	H	CH_3	H	H	H	H	H

TABLEAU I : EQUIVALENCES



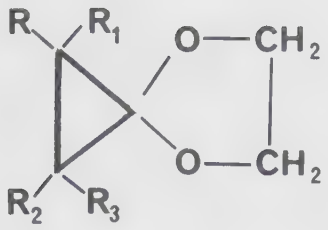
N°	E [°C /mm Hg]	n_D^t	Rdt %
3b	64 / 100	1,4141/26	80
3c	68 / 70	1,4162/20	90
3d	66 / 0,01	1,4326/22	85
3e	50 / 0,02		80
3f	70 / 80	1,4160/28	78
3g	51 / 25	1,4186/25,5	90
3h	73 / 21	1,4240/26	90
3i	64 / 15	1,4226/22	70
3j	69 / 14	1,4561/23	90
3k	53 / 0,4	1,4660/25	90

TABLEAU II



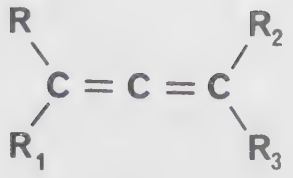
N°	E [°C/mm Hg]	n_D^t	Rdt %
4a	84 / 0,01 F = 26°	1,5222/21	80
4b	78 / 0,01	1,5228/23	70 85
4c	85 / 0,01	1,5190/21,5	60 90
4d	115 / 0,01	1,5025/25	85
4e	Voir partie expérimentale		
4f	78 /0,07	1,5191/20	40 80
4g	71 / 0,01	1,5193/24,5	75
4h	93 / 0,01	1,5135/24	80
4i	91 / 0,01	1,5114/21	80
4j	F = 100°		90
4k	108 / 0,01	1,5512/24	80
7a	55 / 0,1 F = 32,5°	1,4772/27	50

TABLEAU III



N	E [°C/mm Hg]	n_D^t	Rdt % Zn/HMPT	Rdt % Mg/THF
6a	53 / 80	1,4316/22	20	50
6b	63 / 70	1,4332/22	23	37
6c	78 / 70	1,4332/21,5	23	53
6d	63 / 0,1	1,4450/22,5	20	60
6e	76 / 0,01	1,5418/23,5	-	70
6f	66 / 70	1,4306/22	28	40
6g	74 / 55	1,4347/26	-	70
6h	68 / 9	1,4358/24	20	75
6i	77 / 15	1,4394/21	28	58
6j	75 / 16	1,4718/22	-	93
6k	54 / 0,3	1,4778/24,5	-	83

TABLEAU IV



N	E [°C/mm Hg]	Rdt Zn/HMPT	Rdt Mg/THF
5a	-32 / 760	20	44 70
5b	11,50 / 760	20	47
5c	45 / 760	40	39
5d	45 / 10	60	30
5e	63 / 11	-	19
5f	40 / 760	50	37
5h	48 / 150	70	10
5i	43 / 70	60	20

A partir du dibromo-1,3 diéthoxy-2,2 propane

TABLEAU V

N	Acétal	R	R_1	R_2	R_3
4a	s 4,1	s 3,55			
4b	s 4,1	H_A 3,67 H_B 3,52 J_{AB}=11cps		d 1,66 J = 7 cps	q 4,35 J = 7 cps
4c	m 4,12	H_A 3,73 H_B 3,57 J_{AB}=11cps		CH_3 t 1,1 CH_2 m 1,8	m 4
4d	m centré à 4: intégration 7H			m 0,8-2 int. 13H	m 4
4e	m 3,85	3,43		m 7,4	s 5,25
4f	m 4,27	s 3,92		s 1,78	
4g	s 4,2	q 4,42 J = 7cps	d 1,68 J = 7cps	d 1,68 J = 7cps	q 4,42 J = 7cps
4h	m 4,2	q 4,48 J = 7cps	d 1,68 J = 7cps	m 1,68	avec cétal
4i	m 4,32	int. 6H	CH_3 t 1,08 CH_2 m 1,83		4,32
4j	4,25	m 3,95	m 1,5 à 2,35		m 3,95
4k	4,18	m 4,4	m 2,2 et 1,8		m 4,4
7a	CH_3 t 1,18 CH_2 q 3,5	s 3,52			

TABLEAU VI : RMN des acétals dibromés

N	Acétal	R	R_1	R_2	R_3
6a	s 3,90	s 0,80			
6b	m 3,86	m 1,05 int. 5H			m 0,47
6c	m 3,87	m 1,3 et 1 int. 7H			m 0,4
6d	m 3,92	m 1,35 et 0,95 int. 15H			m 0,4
6e	m 3,8	m 1,4		m 7,08	q 1,16
6f	m 3,83	s 0,52		s 1,08	
6g	m 3,88	m 0,55	m 1		m 0,55
6h	m 3,88	m 0,58	m 1,35 et 1		m 0,58
6i	m 3,83	m 0,42 à 1,07			
6j	m 3,82	m 1,7 et 1,45			
6k	m 3,95	m 0,9 à 2			

Acétals de cyclopropanones
Tableau de RMN

N	Calc. %	Tr. %		Calc. %	Tr. %	N
	$C_5H_8Br_2O_2$			$C_7H_{12}Br_2O_2$		
4a	C 23,17	23,10		C 29,19	29,36	4g
	H 3,2°	3,10		H 4,20	4,38	
	Br 61,70	61,47		Br 55,50	55,69	
	$C_6H_{10}Br_2O_2$			$C_9H_{16}Br_2O_2$		
4b	C 26,26	25,97		C 34,21	34,55	4h
	H 3,64	3,92		H 5,10	5,06	
	Br 58,38	58,62		Br 50,58	50,17	
	$C_7H_{12}Br_2O_2$			$C_9H_{16}Br_2O_2$		
4c	C 29,19	29,41		C 34,21	33,82	4i
	H 4,20	4,34		H 5,10	5,14	
	Br 55,50	55,20		Br 50,58	50,31	
	$C_{11}H_{20}Br_2O_2$			$C_8H_{12}Br_2O_2$		
4d	C 38,37	38,29		C 32,03	32,16	4j
	H 5,8[illegible]	5,70		H 4,03	4,10	
	Br 46,51	46,63		Br 53,28	53,42	
	$C_{11}H_{12}Br_2O_2$			$C_9H_{14}Br_2O_2$		
4e	C 39,28	39,48		C 34,42	34,52	4k
	H 3,58	3,40		H 4,49	4,57	
	Br 47,62	47,48		Br 50,90	50,74	
	$C_7H_{12}Br_2O_2$			$C_7H_{14}Br_2O_2$		
4f	C 29,19	29,46		C 31,33	31,20	7a
	H 4,20	4,36		H 4,66	4,52	
	Br 55,50	55,94		Br 53,33	53,42	

TABLEAU VII: Analyses des acétals dibromés.

N	Calc. %	Tr. %		Calc. %	Tr. %	N
6a	$C_5H_8O_2$			$C_7H_{12}O_2$		6g
	C 60	59,78		C 65,61	64,92	
	H 8	8,12		H 9,44	9,78	
6b	$C_6H_{10}O_2$			$C_9H_{16}O_2$		6h
	C 63,15	62,96		C 69,20	69,22	
	H 8,77	8,51		H 10,33	10,44	
6c	$C_7H_{12}O_2$			$C_9H_{16}O_2$		6i
	C 65,62	65,60		C 69,20	68,82	
	H 9,37	9,28		H 10,33	10,12	
6d	$C_{11}H_{20}O_2$			$C_8H_{12}O_2$		6j
	C 71,63	71,54		C 68,58	68,32	
	H 10,94	10,76		H 8,64	8,71	
6e	$C_{11}H_{12}O_2$			$C_9H_{14}O_2$		6k
	C 74,98	74,84		C 70,10	69,96	
	H 6,86	6,87		H 9,15	9,03	
6f	$C_7H_{12}O_2$			$C_7H_{14}O_2$		7a
	C 65,61	65,94		C 64,57	64,31	
	H 9,37	9,72		H 10,84	10,81	

TABLEAU VIII : Analyses des acétals de cyclopropanones

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un appareil Perkin Elmer (infracord)

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés sur un appareil Varian A 60 du Département de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Marseille, sous la direction de M. VINCENT que nous remercions vivement, le tétraméthylsilane étant toujours pris comme référence interne.

Les microanalyses ont été effectuées au service de microanalyses de la Faculté des Sciences de Paris par M. DORME que nous remercions vivement.

Tous les solvants ont été rigoureusement desséchés. Le tétrahydrofuranne utilisé a été préalablement distillé et récupéré deux fois sur potasse, puis distillé et récupéré deux fois sur sodium.

Le magnésium utilisé a été préalablement lavé à l'éther anhydre puis à l'acétone et mis à dessécher sous vide à 100°.

La qualité du THF et du magnésium a été ensuite testée par la formation du dérivé organomagnésien du bromure d'éthyle (attaque rapide et absence de troubles)

Le zinc en poudre a été purifié par lavages avec une solution diluée de soude, d'eau, d'acide acétique dilué, d'eau d'éthanol, d'acétone et d'éther, puis séché sous vide à 100° (51).

PREPARATION DES ACETALS DIBROMES

A/ Par acétalisation de cétones dibromées

1 - Préparation des cétones dibromées

Dans un réacteur d'un litre équipé d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant, d'un agitateur et d'un thermomètre, sont placés 1 mole de cétone rectifiée et 100ml d'acide bromhydrique à 48%. Le mélange refroidi par de la glace est additionné au goutte à goutte de 2 moles de brome. La réaction est instantanée (décoloration) et vive (on vérifiera que la température ne dépasse pas 25°). A la mi-réaction on a un dégagement important d'acide bromhydrique gazeux par le réfrigérant. La solution prend ensuite une teinte orangée vers la fin de la réaction. Lorsque la quantité stoechiométrique de brome est ajoutée on additionne 200ml d'eau glacée. L'ensemble est agité énergiquement pendant 10 minutes puis laissé une heure sans agitation. Deux couches apparaissent, la plus dense est séparée, neutralisée par une solution de soude à 10% et lavée à l'eau. La phase organique est séchée sur Cl_2Ca. On distille une première fois rapidement pour éliminer la majeure partie des cétones monobromées et tribromées formées au cours de la réaction. La fraction intéressante est ensuite rectifiée.

Par cette méthode nous avons préparé les cétones :

N	E [°C/mmHg]	Rdt %
2a	40/0,1	55
2b	87/15	55
2c	102/15	50
2f	95/15	35

2 - Acétalisation des cétones bromées (32)

1 mole de cétone dibromée dans 500ml de benzène est portée à reflux avec 1,1 mole d'éthylène glycol en présence d'acide paratoluène sulfonique (1,5g) dans un ballon d'un litre équipé d'un séparateur azéotropique. Lorsque la quantité théorique d'eau est obtenue (12h) on arrête le chauffage, la solution est refroidie par le mélange glace-chlorure de sodium puis neutralisée par 250ml d'une solution de soude (30g/l) à 0°. On décante, la couche aqueuse est extraite 3 fois à l'éther (25ml). Les différentes couches organiques sont mélangées, lavées par 10ml d'eau puis séchées sur Cl_2Ca. Les solvants sont ensuite chassés, le produit de la réaction est distillé une première fois puis rectifié.

Les composés 4a, 4b, 4c, 4f, ont été préparés par cette méthode.

B/ Par bromuration d'acétals

1 - Acétalisation des cétones

Cette méthode a été appliquée avec succés aux cétones ayant un point d'ébullition supérieur à 80°. Dans le cas de l'acétone, la réaction ne marche pas ou très peu, aussi l'acétal dibromé 4a sera préparé par acétalisation de la cétone dibromée 2a . La technique est identique à celle décrite précédemment. Nous avons obtenu 3b, 3c, 3d, 3e, 3f, 3g, 3h, 3i, 3j, 3k.

2 - Bromuration des acétals

Dans les manipulations qui suivent, on utilisera du brome anhydre obtenu par agitation avec un égal volume d'acide sulfurique (50)

Mode opératoire général

Dans un ballon (à trois tubulures) muni d'un réfrigérant (protégé de l'humidité) d'une ampoule à brome et d'un agitateur rotatif sont placés 0,5 mole de cétal 3 dans un égal volume d'éther anhydre. Le mélange refroidi par un bain de glace est additionné lentement de une mole de brome anhydre . Vers la fin, l'addition se fera à température ambiante. La réaction terminée, le mélange est chauffé aux environs de 50° sous vide pendant une demi-heure pour éliminer l'éther et HBr. Le produit de la réaction est ensuite distillé sous vide sans neutralisation préalable. Nous avons obtenu les composés: 4b, 4c, 4d, 4e, 4f, 4g, 4i 4j, 4k

ACTION DES METAUX SUR LES ACETALS DIBROMES

A/ Action du zinc dans le HMPT

Mode opératoire général

On utilise un ballon de 250ml (trois tubulures) muni d'un appareillage à distiller (colonne de 15cm de haut), d'un thermomètre, d'une ampoule à chlorure de vynile. L'agitation se fera à l'aide d'un barreau magnétique. L'ensemble sera isolé d'une pompe à vide par deux pièges remplis d'un mélange réfrigérant. Dans le ballon sont placés 13g de zinc (0,2 mole) et 70ml de HMPT. Le mélange porté à 70° est décapé par 5g de dibromoéthane sous un vide de 10mm. L'addition doit être très lente car la réaction est vive. Quand le décapage est terminé, on porte la solution à 120° et on ajoute l'acétal dibromé (0,1 mole) dans un égal volume de HMPT.

L'addition se fera de façon à ce que la température intérieure soit voisine de 120°. Les acétals et allènes seront récupérés dans les pièges ou bien distilleront suivant les cas. Lorsque l'addition est terminée on continue à chauffer pendant une 1/2 heure puis jusqu'à ce que le HMPT distille.

- Sur le bis α bromométhyl-2 dioxolanne-1,3 **4a**

Réactif : Cétal 26g

Le piège situé du côté de la pompe est refroidi par de l'air liquide, le second par le mélange acétone carboglace.

Dans le piège à air liquide on récupère de l'allène **5a**

$$Eb_{760} = -32°$$

Les rendements en allènes sont très variables, dans les meilleurs cas ceux-ci ne dépassent pas 20%. Parfois, on ne décèle l'allène qu'à l'état de traces. Le produit récupéré dans le piège à carboglace est séché sur SO_4Mg et distillé.
On obtient 2g de **6a**

$$Eb_{80} = 53° \qquad n_D^{22} = 1,4316 \qquad Rdt = 20\%$$

- Sur l' α bromométhyl-2 α bromoéthyl-2 dioxolanne-1,3 **4b**

Réactif : 27,4g
Conditions opératoires : identiques aux précédentes.
On obtient 2,6g de **6b**

$$Eb_{70} = 60° \qquad n_D^{22} = 1,4332 \qquad Rdt = 20\%$$

Comme dans le cas précédent les rendements en allène **5b** sont très variables et ne dépassent pas 20%.

- Sur l' α bromométhyl-2 α bromopropyl-2 dioxolanne-1,3 **4C**

Réactif : Cétal 28,8g
Conditions opératoires :

Les deux pièges sont remplis par le mélange acétone carboglace. On récupère dans le premier l'acétal de cyclopropanone et le dérivé allènique correspondant. L'ensemble est séché sur sulfate de magnésium puis rectifié.
On obtient 2,7g de pentadiène-1,2 **5C**

$Eb_{760} = 45°$ Rdt = 40%

et 2,9g de **6C**

$Eb_{70} = 79°$ $n_D^{23} = 1,4370$ Rdt = 23%

- Sur l' α bromométhyl-2 α bromoheptyl-2 dioxolanne-1,3 **4d**

Réactif : Cétal 34,4g
Conditions opératoires :

En fin de réaction on distille jusqu'à ce qu'on récupère du HMPT. Par rectification, on obtient :
6,5g de nonanière-2,3 **5d**

$Eb_{10} = 45°$ $n_D^{25} = 1,4410$ Rdt = 60%

Acétal de cyclopropanone non séparé du HMPT et évalué à 20% par CPV.

- Sur l' α bromométhyl-2 α bromoisopropyl-2 dioxolanne-1,3 **4f**

Réactif : Cétal 28,8g
Conditions opératoires :

Elles sont identiques à celles décrites dans la manipulation précédente. On obtient par distillation 3,4g de méthyl-3 butadiène-1,2 **5f**

$Eb_{760} = 40°$ Rdt = 50%

et 3,6g de **6f**

$Eb_{70} = 66°$ Rdt = 28% $n_D^{22} = 1,4306$

- Sur l'α bromoéthyl-2 α bromobutyl-2 dioxolanne-1,3 **4i**

Réactif : Cétal 31,6g
Conditions opératoires :

Elles sont identiques aux précédentes. L'acétal de cyclopropanone distille au cours de la réaction; par contre, le dérivé allénique sera récupéré dans le piège. Par rectification on obtient 5,8g d'heptadiène-2,3 **5i**

$Eb_{70} = 43°$ Rdt = 60%

et 4,4g de **6i**

$Eb_{15} = 77°$ Rdt = 28% $n_D^{21} = 1,4394$

B/ Action du magnésium dans le tétrahydrofuranne

Recommandations :

Pour opérer dans de bonnes conditions et obtenir les

meilleurs rendements, l'appareillage doit être rigoureusement sec et étanche surtout lors de la préparation des dérivés alléniques les plus volatils; dans ce cas l'agitation doit être magnétique. Pour éviter les surpressions, l'appareillage doit être isolé de l'humidité non pas par un tube à Cl_2Ca mais par un piège à carboglace; de plus il est préférable d'utiliser une ampoule à chlorure de vinyle pour additionner l'acétal dibromé. Les solvants doivent être éliminés au bain d'huile jusqu'à ce que la température de celui-ci n'excède pas 110°. Le magnésium doit être décapé par du dibromoéthane parfaitement anhydre.

Dans tous les cas , l'attaque du magnésium par l'acétal dibromé est énergique et porte le tétrahydrofuranne à ébullition.

- Sur le bis α bromométhyl-2 dioxolanne-1,3 **4a**

Réactifs :

Cétal 26g (0,1 mole) dans 50ml de THF

Mg 4,86g (0,2 mole) dans 60ml de THF

Conditions opératoires :

Après le réfrigérant sont placés deux pièges à carboglace; celui situé du côté de l'appareillage sert à capter le dérivé allénique **5a** dégagé au cours de la réaction.

L'acétal dibromé est additionné au goutte à goutte. La réaction est très vive. Lorsque l'addition est terminée, et qu'il n'y a plus attaque du magnésium, le mélange est porté à ébullition pendant une demi-heure. Dans le premier piège on récupère 2,5g de produit(THF + allène) qui, par distillation, permet d'obtenir environ 1,8g d'allène **5a**

$Eb_{760} = -33°$ Rdt = 44%

RMN δ en ppm 4,58 dans CS_2

IR ν en cm^{-1}

$- C = C = C -$ 1050

DNPH = 124°

Action du brome sur **5a** .

On obtient le composé $BrCH_2-C(Br)2-CH_2Br$

$Eb_{0,05}$ = 63° n_D^{27} = 1,6150 F = 10°

RMN δ en ppm 4,29

Les rendements obtenus à partir de plusieurs expériences varient de 35 à 44% .

Le produit réactionnel obtenu est refroidi puis jeté sur 50g de glace pilée, 15g de $ClNH_4$ en poudre et 2ml d'ammoniaque. La solution est décantée, la couche aqueuse extraite trois fois à l'éther. Les différentes couches organiques sont mélangées et séchées sur sulfate de magnésium. Après avoir éliminé les solvants on obtient par distillation 5g de **6a**

Eb_{100} = 57° n_D^{23} = 1,4310 Rdt = 50%

- <u>Sur l'α bromométhyl-2 α bromoéthyl-2 dioxolanne-1,3</u> **4b**

Réactifs:

Cétal 22g (0,08 mole) dans 40ml de THF

Mg 3,88g (0,16 mole) dans 50ml de THF

Conditions opératoires :

Elles sont identiques aux précédentes. Lorsque la réaction est terminée la solution est portée à reflux pendant 3/4 d'heure. Dans le premier piège se trouvent 4g de produit qui,

après distillation, donne : 2g de butadiène-1,2 **5b**

Eb_{760} = 11°5 Rdt = 47%

Les rendements obtenus à partir de plusieurs expériences varient entre 40 et 47%

IR ν C = C = C 1960cm^{-1}
RMN δ en ppm C<u>H</u> m 4,95 C<u>H</u>$_2$ m 4,58

Le produit réactionnel subit les traitements habituels.
On obtient 3,5g de **6b**

Eb_{70} = 63° Rdt = 37% n_D^{24} = 1,4328

- <u>Sur l' α bromoéthyl-2 α bromopropyl-2 dioxolanne-1,3</u> **4C**

Réactifs:
Cétal 27,4g (0,1 mole) dans 50ml de THF
Mg 4,86g (0,2 mole) dans 50ml de THF

Conditions opératoires :

Elles sont identiques aux précédentes. Lorsque la réaction est terminée on supprime le réfrigérant et l'ampoule à chlorure de vinyle, que l'on remplace par un appareillage à distiller. Le mélange réactionnel est ensuite distillé jusqu'à ce que le distillat ait un point d'ébullition égal à 65°. Le contenu du premier piège est mélangé à ce distillat et l'ensemble fractionné au bain d'huile sur une colonne à bande tournante. Il convient de refroidir le récepteur.
On obtient : 2,5g de pentadiène-1,2 **5C**

Eb_{760}= 45° Rdt = 39%

IR ν C = C = C 1925cm^{-1}

RMN δ en ppm $C\underline{H}$ m 5,03 $C\underline{H}_2$ m 4,6

Le produit réactionnel subit les traitements habituels. On obtient 6,5g de **6c**

Eb_{50} = 70° Rdt = 53% $n_D^{21,5}$ = 1,4332

- Sur l' α bromométhyl-2 α bromohepthyl-2 dioxolanne-1,3 **4d**

Réactifs :

Cétal 23,5g (0,068 mole) dans 50ml de THF

Mg 3,30g (0,136 mole) dans 50ml de THF

Conditions expérimentales :

Elles sont identiques aux précédentes, après distillation on obtient 2,55g de nonadiène-1,2 **5d**

Eb_{10} = 45° Rdt = 33% n_D^{25} = 1,4410

IR ν C = C = C 1950cm^{-1}

RMN δ en ppm $C\underline{H}$ m 4,98 $C\underline{H}_2$ m 4,58

et 6,5g de **6d**

$Eb_{0,1}$ = 63° Rdt = 60% $n_D^{22,5}$ = 1,4450

- Sur l' α bromométhyl-2 α bromobenzyl-2 dioxolanne-1,3 **4e**

Réactifs :

Cétal 15g (0,04 mole) dans 50ml de THF

Mg 2,11g (0,08 mole) dans 50ml de THF

Conditions opératoires :

Elles sont identiques aux précédentes. Après avoir chassés les solvants sous vide on obtient par distillation, 5,5g de produit qui, après rectification au bain d'huile, a les caractéristiques suivantes :

6e $Eb_{0,01} = 76°$ Rdt = 70% $n_D^{23,5} = 1,5418$

Par rectification du piège on obtient : 1g de **5e**

$Eb_{11} = 63°$ Rdt = 19% $n_D^{23,5} = 1,5711$

RMN δ en ppm H benzinique m 7,1
Φ-C<u>H</u> t 6,5
C<u>H</u>$_2$ d 5,2

On a une légère isomérisation en dérivé acétylénique

IR ν C = C = C 1925cm^{-1}

- <u>Sur l' α bromométhyl-2 α bromoisopropyl-2 dioxolanne-1,3</u> **4f**

. Réactifs :

Cétal 23g (0,08 mole) dans 40ml de THF

Mg 3,88g (0,16 mole) dans 60ml de THF

Conditions opératoires :

Elles sont identiques aux précédentes. On obtient après distillation 2g de méthyl-3 butadiène-1,2 **5f**

$Eb_{760} = 40°$ Rdt = 37%

IR ν C = C = C 1930cm^{-1}

RMN δ en ppm C<u>H</u>$_3$ t 1,68 C<u>H</u>$_2$ m 4,45

Les rendements obtenus à partir de plusieurs expériences varient entre 30 et 37%.
Le mélange réactionnel, après avoir subi les traitements habituels donne par distillation : 4g de **6f**

$Eb_{27} = 46°$ Rdt = 40% $n_D^{24} = 1,4303$

Nous avons obtenu des rendements voisins de 50% en opérant sur de grandes quantités.

- Sur le bis α bromoéthyl-2 dioxolanne-1,3 **4g**

Réactifs :

Cétal 29g (0,1 mole) dans 50ml de THF
Mg 4,8g (0,2 mole) dans 50ml de THF

Conditions opératoires :

Elles sont identiques aux précédentes. On obtient à partir du mélange réactionnel : 8,8g de **6g**

$Eb_{55} = 74°$ Rdt = 70% $n_D^{26} = 1,4347$

Le dérivé allénique n'a pas été séparé du tétrahydrofuranne.

- Sur le bis α bromopropyl-2 dioxolanne-1,3 **4h**

Réactifs :

Cétal 114g (0,35 mole) dans 300ml de THF
Mg 17g (0,70 mole) dans 300ml de THF
Bromure d'éthylène 15g

Conditions opératoires :

Elles sont identiques aux précédentes. Les différentes

couches organiques sont distillées à la pression atmosphérique jusqu'à ce que le distillat ait un point d'ébullition égal à 65°. On distille ensuite sous vide (150mm) avec une colonne rodée de 30cm de haut jusqu'à ce que la température soit égale à 95°. Cette fraction est rectifiée sur une colonne à bande tournante et au bain d'huile.
On obtient 4g d'heptadiène-3,4 **5h**

Eb_{174} = 58° Rdt = 10%

IR ν C = C = C 1950cm^{-1}
RMN δ en ppm C<u>H</u> m 5,1

et 41g de **6h**

Eb_9 = 68° Rdt = 75% n_D^{24} = 1,4358

- <u>Sur l' α bromoéthyl-2 α bromobutyl-2 dioxolanne-1,3</u> **4i**

Réactifs :
Cétal 7,85g (0,0248 mole) dans 50ml de THF
Mg 1,2g (0,0456 mole) dans 50ml de THF
Conditions opératoires :
On utilise un ballon (à trois tubulures) muni d'un réfrigérant (protégé de l'humidité par un tube à Cl_2Ca) d'un agitateur rotatif et d'une ampoule à chlorure de vinyle. Lorsque la réaction est terminée, la solution est refroidie puis hydrolysée (50g de glace pilée, 15g de $ClNH_4$ en poudre, 2ml d'ammoniaque). Après les traitements habituels, on obtient, par distillation 1,2g d'heptadiène-2,3 **5i**

Eb_{80} = 45° Rdt = 20% n_D^{24} = 1,4390

IR ν C = C = C 1925cm^{-1}
RMN δ en ppm C<u>H</u> m 4,9

Analyse C_7H_{12} Calc.% C 87,50 H 12,50
Tr.% 87,21 12,41

et 2,25g de **6i**

Eb_{15} = 77° Rdt = 58% n_D^{21} = 1,4394

- <u>Sur le dibromo-6,10 dioxa-1,4 spiro [4,5] décane</u> **4j**

Réactifs :

Cétal 15g (0,05 mole) dans 50ml de THF
Mg 2,43g (0,10 mole) dans 60ml de THF

Conditions expérimentales :

Elles sont identiques aux précédentes. On obtient 6,5g de spiro [bicyclo (3-1-0) hexane-6,2' dioxolanne-1',3'] **6j**

Eb_{16} = 75° Rdt = 93% n_D^{22} = 1,4718

- <u>Sur le dibromo-6,11 dioxa-1,4 spiro [4,6] undécane</u> **4k**

Réactifs :

Cétal 31,4g (0,1 mole) dans 100ml de THF
Mg 3,15g (0,13mole) dans 100ml de THF

Conditions expérimentales:

Elles sont identiques aux précédentes. On obtient 12g de

spiro [bicyclo (4-1-0) heptane-7,2' dioxolanne-1',3'] **6j**

$Eb_{0,3}$ = 54° $n_D^{24,5}$ = 1,4778 Rdt = 83%

- <u>Sur le dibromo-1,3 diéthoxy-2,2 propane</u> **7a**

Ce composé a été préparé par acétalisation de **2a** par de l'orthoformiate d'éthyle et de l'éthanol.

Réactifs :

Cétal 80g (0,276 mole) dans 150ml de THF

Mg 11g (0,45 mole) dans 250ml de THF

Conditions opératoires :

Elles sont identiques à celles effectuées à partir du **4a** . On récupère 8g de propadiène-1,2 **5a**

Eb_{760} = -32° Rdt = 65%

et 7g de diéthoxy-1,1 cyclopropane **8a**

Eb_{70} = 62° Rdt = 20% $n_D^{24,5}$ = 1,4023

Analyse $C_7H_{14}O_2$ Calc.% C 64,57 H 10,84

64,31 10,81

BIBLIOGRAPHIE

(1) P.LIPP et R.KOSTER, Ber., 1931, 64, 2823

(2) N.J.TURRO et W.B.HAMMOND, J. amer. chem. Soc., 1966, 88 3672

(3) W.B.HAMMOND et N.J.TURRO, J. amer. chem. Soc., 1966, 88 2880

(4) N.J.TURRO, W.B.HAMMOND et P.A.LEERMAKERS, J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 2774

(5) N.J.TURRO, Accounts of Chemical Research 1969, 2, 25

(6) J.JAZ, Bull. Soc. chim. belges, 1966, 75, 845

(7) S.E.SCHAAFSMA, H.STEINBERG et Th.J. DE BOER, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1966, 85, 1170

(8) I.HALLER et R.SRINIVASAN, J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 1144

(9) J.F.PAZOS et F.D.GREENE, J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 1030

(10) F.D.GREENE et N.M.WEINSHENKER, J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 506

(11) L.L.BARBER, O.L.CHAPMAN et J.D.LASSILA, J. amer. chem. Soc., 1969, 91, 3664

(12) D.C.ZECHER et R.WEST, J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 153

(13) G.GUSTAVSON, J. prakt. chem., 1882, 36, 300

(14) N.ZELINSKY et N.SCHLESNGER, Ber., 1908, 41, 2429

(15) R.G.KELSO, K.W.GREENLEE, J.M.DERFER et C.E.BOUR, J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 1755

(16) R.JACQUIER et J.SOULIER, Bull. Soc. Chim., 1956, p. 750

(17) P.C.GUHA et B.NATH, Ber., 1937, 70, 931

(18) H.M.R.HOFFMANN et R.H.SMITHERS, Angew. Chem., 1970, 82, 43

(19) J.WISLICENIUS, Ann. Chem., 1878, 192, 126

(20) P.FREUNDLER et LEDRU, Bull. Soc. Chim., 1907, 1, 71

(21) H.S.HILL et L.M.PIDGEON, J. amer. chem. Soc., 1928, 50, 2718
(22) W.KRAUSE et R.R.WILLIAMS, J. gen. Chem.(U.R.S.S.), 1940, 72, 907
(23) A.HEILBRON, A.W.JOHNSON, E.R.JONES et A.SPINKS, J. chem. Soc., 1942, p. 728
(24) J.F.ARENS et D.A.VAN DORP, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1946, 65, 729
(25) H.S.HILL et G.J.C.POTTER, J. amer. chem. Soc., 1929, 51, 1509
(26) H.LEUCHS, B., 1914, 47, 2577
(27) M.S.LUNSTEDT, J. amer. chem. Soc., 1940, 62, 1483
(28) H.NORMANT et Cl.FEUGEAS, Bull. Soc. Chim., 1963, p.2568
(29) N.D.PRAJANISCHNIKOW et W.A.LEONTOWITSCH, Ber., 1935, 68, 1866
(30) E.W.GARBISCH, J. org. Chem., 1965, 30, 2109
(31) C.RAPPE et L.SCHOTTE, Acta. chem. Scand., 1962, 16, 2060
(32) E.S.SALMI, Chem. Ber., 1938, 71, 1803
(33) L.CLAISEN, Ber., 1907, 40, 3907
(34) C.DITTLI, J.ELGUERO et R.JACQUIER, Bull. Soc. Chim., 1968, p. 4208
(35) H.PAULY, Ber., 1901, 34, 1771
(36) C.DJERASSI, L.A.MITSCHER et B.J.MITSCHER, J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 947
(37) W.H.HARTUNG et H.ADKINS, J. amer. chem. Soc., 1927, 49, 2513
(38) M.TALLMAN, J: amer. chem. Soc., 1934, 54, 126
(39) O.H.HERBERT et S.R.ROLLAND, J. amer. chem. Soc., 1958, 80, 182
(40) D.R.JAMES, R.W.REES et C.W.SHOPPE, J. chem. Soc., 1955, p. 1370
(41) L.C.SWALEN et C.E.BOORD, J. amer. chem. Soc., 1930, 52, 651

(42) J.F.THORPE et M.A.WHITELEY, Thorpe's dictionnary of applied chemistry 4ème édition, Longmans, London, tome 1, p. 241

(43) a/ H.NORMANT, Bull. Soc. Chim., 1968, p. 800 et 810
b/ H.NORMANT, Bull. Soc. Chim., 1968, p. 801

(44) J.D.BARTLESSON, R.E.BURK et H.P.LANKELMA, J. amer. chem. Soc., 1946, 68, 2513

(45) J.MARCH, Advanced organic chemistry : Reactions, mechanisms and structure, Mc GRAW-HILL, Inc., 1968, p. 772

(46) M.F.DULL et P.G.ABEND, J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 2588

(47) S.M.Mc ELVAIN et P.L.WEI A, J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 2579

(48) V.SCHOLLKOPF et G.J.LEHMANN, Tetrahedron Letters, 1962, p. 165

(49) R.GREWE et A.STRUVE, Ber., 1963, 96, 2819

(50) I.VOGEL, Practical organic chemistry, 3ème édition, Longmans, 1958, p. 189

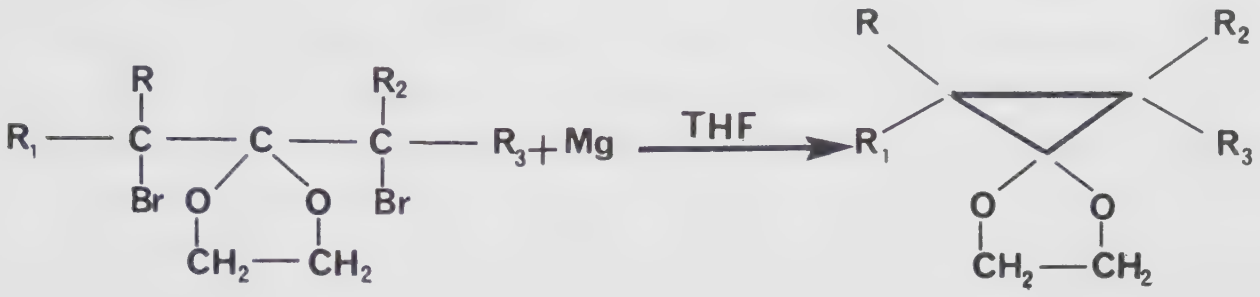
(51) C.R.HAUSER et D.S.BRESLOW, Organic Syntheses, John Wiley, New-York, 19, Coll. VOL. III, p. 409

(52) J.MATHIEU et A.ALLAIS, Cahiers de synthèse organique, Masson et Cie, Paris, 1961, Volume VII, p. 62

CHAPITRE III

ACETALS DE CYCLOPROPANONES : ADDITIONS ELECTROPHILES ET TRANSPOSITION

Nous avons montré que les acétals de cyclopropanones du type dioxa-4,7 spiro [2,4] heptane 2 étaient facilement obtenus dans les conditions de la réaction de GRIGNARD, par l'action des acétals α, α'dibromés 1 sur le magnésium en milieu tétrahydrofuranne (fig.1) .

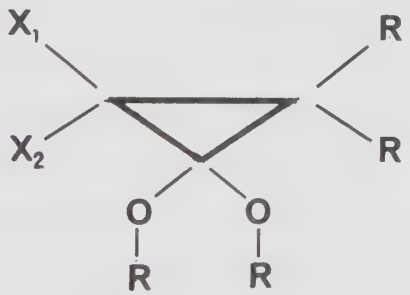


1 2

Figure 1

Jusqu'à présent (1-4) les travaux concernant les acétals de cyclopropanones ont porté essentiellement sur le premier terme 3 ou sur des acétals substitués par des hétéro-atomes 4 (chlore ou soufre). Les plus importants sont ceux de Mc ELVAIN et WEYNA (2) qui ont étudié la stabilité thermique et la réduction par les métaux de dichloro-2,2 dialcoxy-1,1 cyclopropane 4a

3



4

a/ $X_1 = X_2 = Cl$

b/ $X_1 = S\phi$ $X_2 = H$

Cependant, les différents essais d'hydrolyse en vue d'obtenir les cyclopropanones correspondantes à partir des acétals 3 et 4

n'ont pas abouti et ces échecs sont certainement à l'origine de l'arrêt des travaux concernant ces composés. En ce qui nous concerne nous avons abordé le problème différemment. Non seulement les acétals que nous avons préparés ne sont pas décrits mais leur structure spirannique laisse prévoir une réactivité chimique beaucoup plus grande que celle de leurs homologues 3. Il était donc intéressant d'étudier l'influence réciproque de ces deux cycles (dioxolanne et cyclopropane) ainsi que leur réactivité comparée vis à vis de mêmes composés. Pour cette étude, nous avons tout d'abord utilisé des réactifs généralement considérés comme spécifiques soit du groupement dioxolanne soit du groupement cyclopropane. Des essais d'hydrolyse de ces acétals en milieu neutre ou basique même à ébullition nous ont permis de constater la très grande stabilité de ces composés. Ils réagissent par contre en milieu acide et conduisent dans tous les cas à un produit lourd présentant en spectrographie infrarouge deux fortes absorptions vers 3500 et 1700 cm - 1 caractéristiques des groupements hydroxyle et carbonyle. L'analyse élémentaire de ces composés 5, dont la structure a été déterminée sans ambiguité par résonance magnétique nucléaire, correspond à l'addition d'une molécule d'eau. Donc, contrairement aux acétals ouverts 3 ou 4 qui présentent une inertie certaine lors des réactions d'hydrolyse, les dioxa-4,7 spiro [2,4] heptanes réagissent toujours et avec de bons rendements avec l'eau en milieu acide. On pourrait expliquer l'obtention des produits indiqués par la suite des réactions décrites dans la figure 2.

On sait en particulier depuis les travaux de TURRO (5-11) que les cyclopropanones 7 réagissent avec les réactifs nucléophiles comme les alcools pour donner des hémiacétals 8 instables qui par distillation conduisent directement à un mélange d'esters 9 et d'éthers carbonylés 10 (fig. 3)

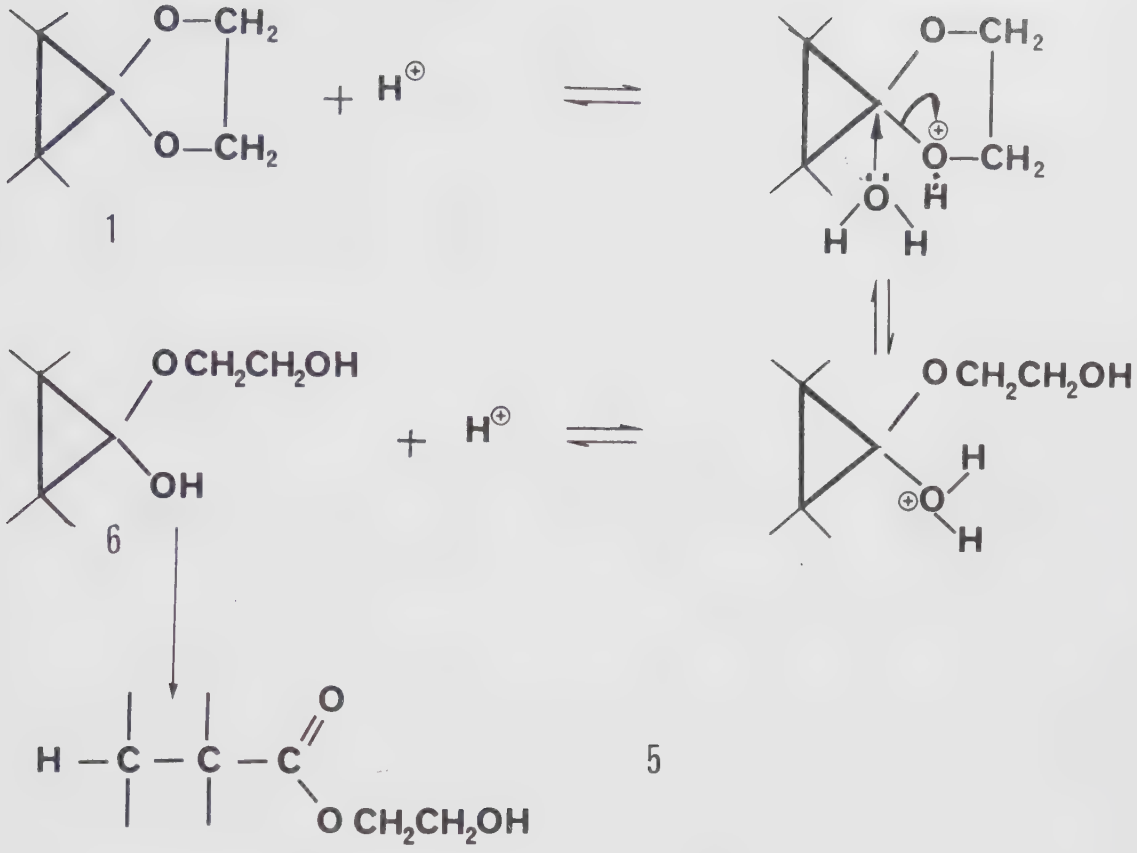


Figure 2

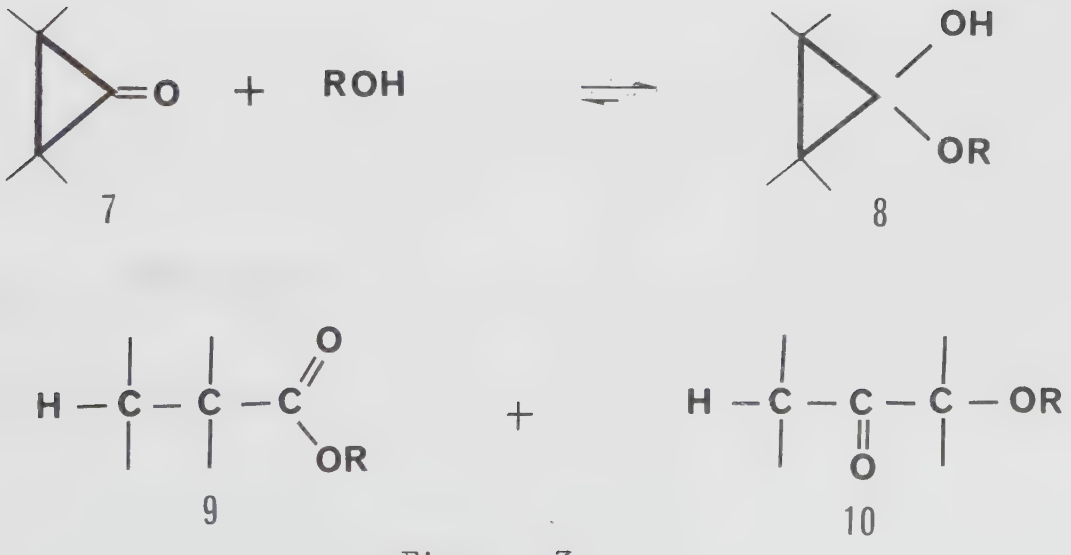


Figure 3

Nous n'avons toutefois jamais isolé les homologues des composés 10 . De plus, du fait de l'équilibre de l'hémiacétal 6 avec la cyclopropanone 7 (9) on devait obtenir également après distillation l'acide carboxylique 12 provenant lui-même de la décomposition du dihydrate 11 (12) fig. 4 . Or, dans les conditions de la réaction que nous avons éffectuée nous n'avons jamais observé la formation d'acides 12 .

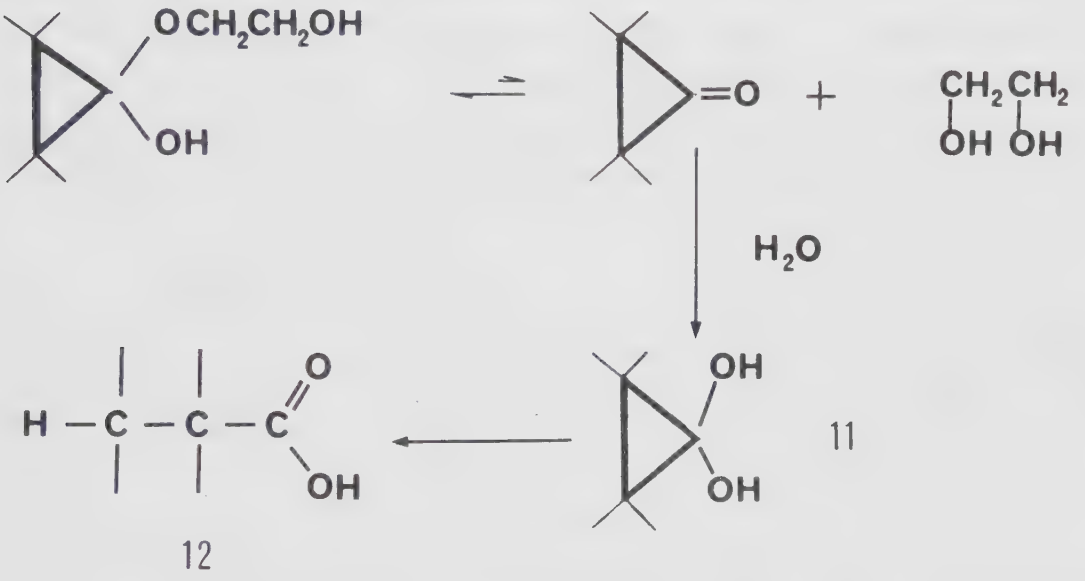
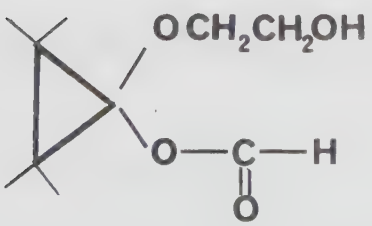
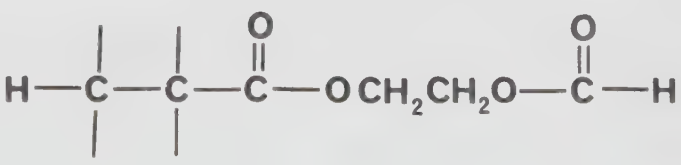


Figure 4

Afin de pouvoir rejeter ce mécanisme nous avons également étudier l'action de l'acide formique qui, le nucléophile étant cette fois-ci l'anion formiate, devait conduire au composé 13 .



13



14

Cependant les spectres infrarouges des produits bruts de la réaction effectuée à basse température ou ceux des produits obtenus après distillation sont superposables et ne présentent qu'une forte absorption vers 1700 cm^{-1} caractéristique de la vibration de valence du groupement carbonyle; par contre la vibration de valence du groupement hydroxyle n'apparait pas. Les microanalyses de ces composés dont les structures 14 ont été déterminées par résonance magnétique nucléaire correspondent à l'addition d'une molécule d'acide formique. Des essais effectués à partir d'acides organiques différents, d'hydracides, du brome etc..(voir tableau) ont donné également des résultats analogues avec d'excellents rendements contrairement aux chlorures d'acides Le bilan global de la réaction peut s'écrire (fig.5)

Figure 5

On a toujours observé une coupure du cycle cyclopropanique et une transposition au niveau du groupement dioxolanne. Ceci se manifeste d'une part par une forte absorption vers 1700 cm^{-1} en infrarouge et d'autre part en résonance magnétique nucléaire par l'apparition de signaux caractéristiques des protons de l'enchainement $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OCH_2CH_2X$. Suivant la nature de X, les signaux apparaitront sous la forme d'un singulet A_4 ($-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2CH_3$) d'un système AA'BB' ($-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$, $-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CHCl_2$), d'un système AA'XX' (-Cl, -Br, -SBu)

De plus, la coupure du cyclopropane se fait entre le carbone porteur de la fonction cétal et l'atome de carbone le moins substitué. Dans le cas où l'un des substituants est un groupement phényl l'orientation de l'addition est fortement modifiée; on observe deux types d'ouvertures et la réaction habituelle est minoritaire avec un rendement de 34% .

Ces résultats pourraient s'interpréter par une addition du réactif sur les acétals suivie d'une décomposition de la struc- obtenue (figure 6)

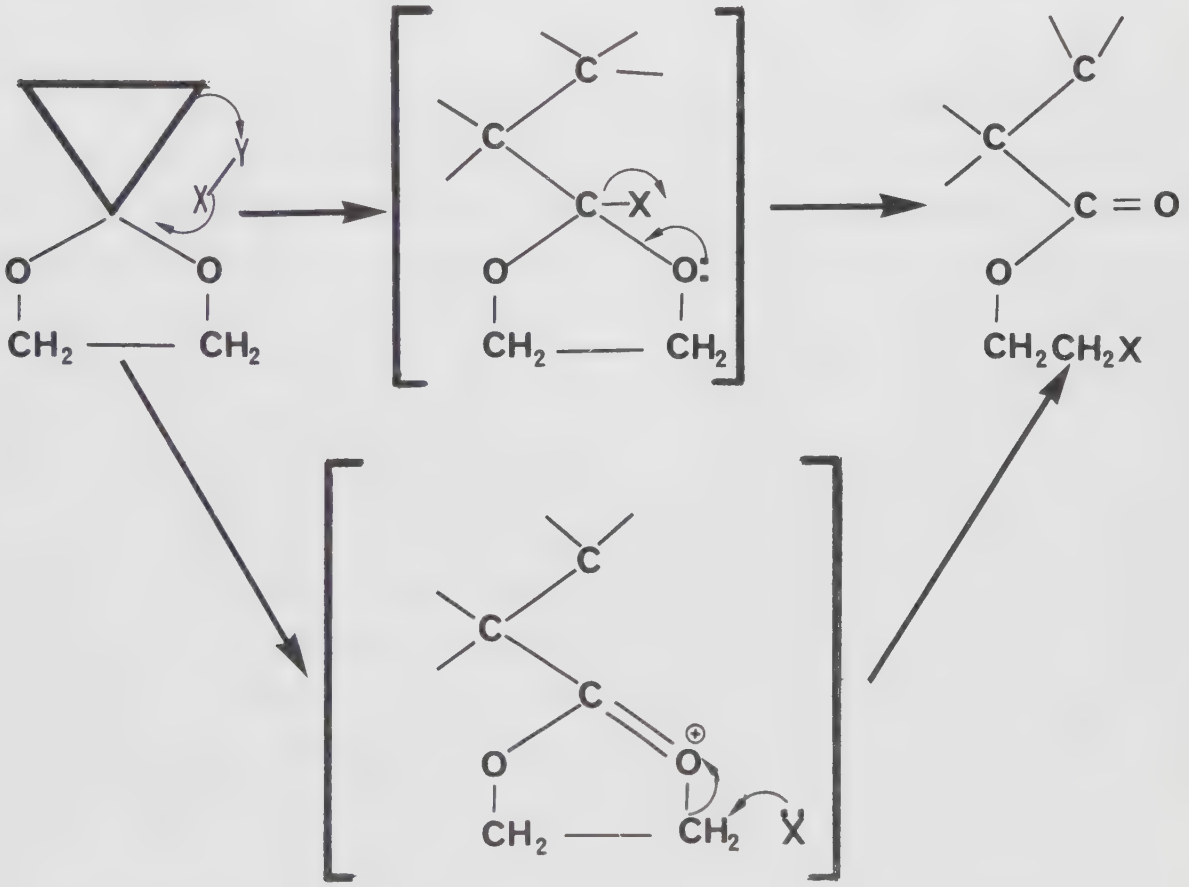
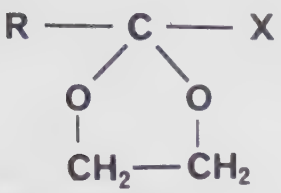


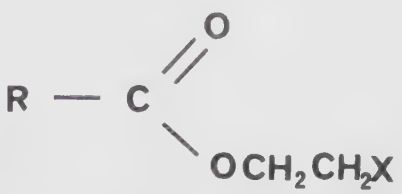
Figure 6

Bien que pendant un certain temps on ait admis l'existence de structures mixtes 15 (13) Mc ELVAIN et ses collaborateurs ont montré (14-18), lors de réactions effectuées à partir d'acétals de cétènes, que ces structures évoluaient vers l'ester chlo-

ré correspondant **16** . De nombreux travaux ont depuis confirmé ces résultats (19-23) . CORT et PEARSON (19) expliquent cette décomposition par l'intermédiaire d'un sel d'oxonium.

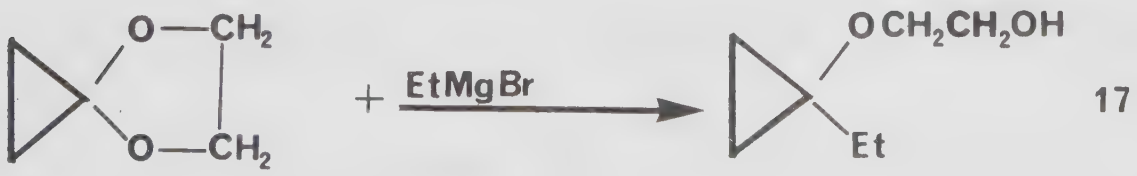


15



16

Cependant, ce schéma ne rend pas entièrement compte des réactions que nous avons obtenues. Si on considère le tableau II on voit que seuls réagissent les réactifs suffisamment électrophiles. Nous avons déjà signalé que l'eau en milieu basique n'a aucune action sur ces acétals de même que les réactifs nucléophiles comme l'éthylate de sodium ou le méthanol. Par contre le bromure d'éthyl magnésium réagit sur le dioxa-4,7 spiro [2,4] heptane dans l'octane à 120° pour donner le monoéther du glycol de l'éthyl -1 cyclopropanol **17** (fig.7). Ce composé a été identifié par infrarouge (présence d'une forte absorption vers 3400 cm^{-1}) par analyses et comparaison de ses constantes physiques et de son spectre de résonance magnétique nucléaire avec un échantillon préparé par action du magnésium sur l'éthyl-2 β chloroéthyl-2 dioxolanne-1,3. Cette fois-ci, seul le groupement dioxolanne a été attaqué, réaction classique en série aliphatique (24) .



17

Figure 7

Nous proposons donc, pour expliquer ces réactions, un mécanisme suivant lequel la réaction débuterait par une attaque électrophile du cycle du côté le moins encombré avec libération du carbocation le plus stable. Ce dernier serait lui-même attaqué, par le nucléophile formé, dans la position la plus favorable et se transposerait (fig.8)

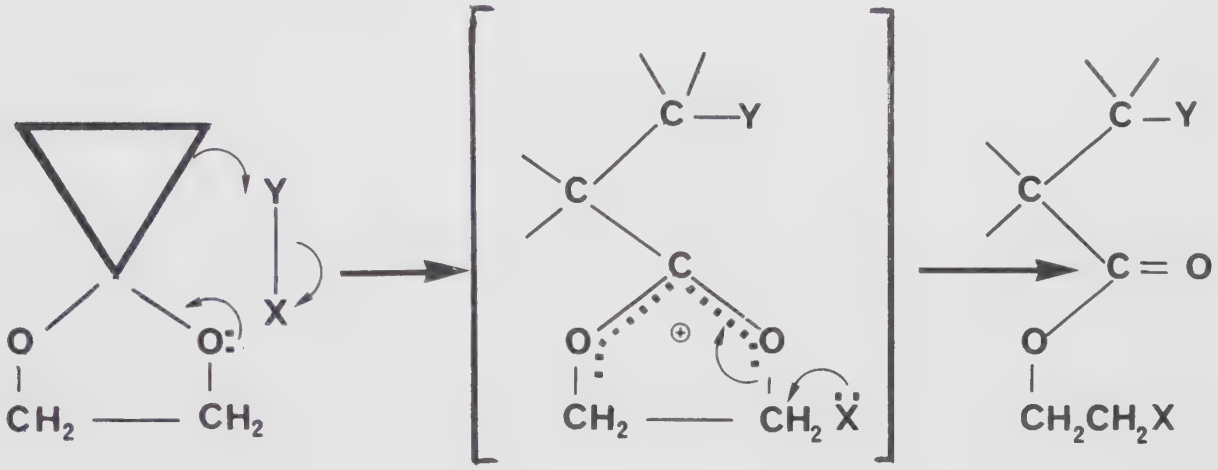


Figure 8

Ce mécanisme rend bien compte de la nature des produits obtenus, de la coupure entre le carbone porteur de la fonction cétal et le carbone le moins substitué ainsi que du réarrangement au niveau du groupement dioxolanne. Un carbocation intermédiaire, identique à celui que nous proposons, a été invoqué pour expliquer les réarrangements acyliques (25,26) (fig. 9)et les réactions obtenues par Mc ELVAIN à partir des acétals de cétènes (15 - 19) (fig. 10)

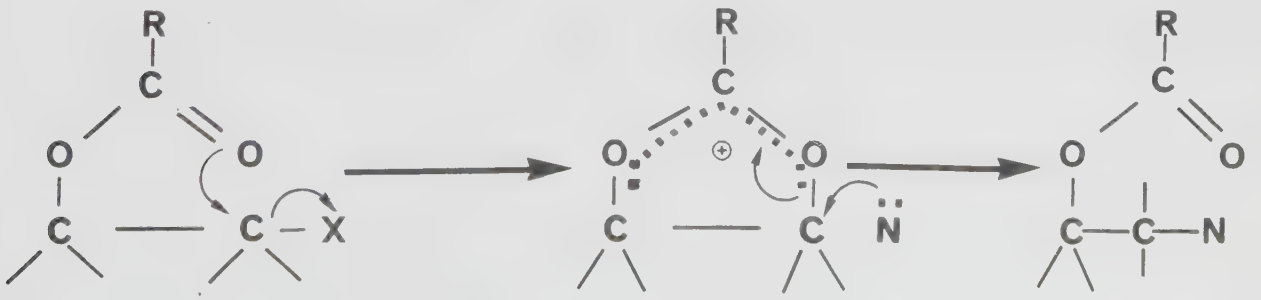


Figure 9

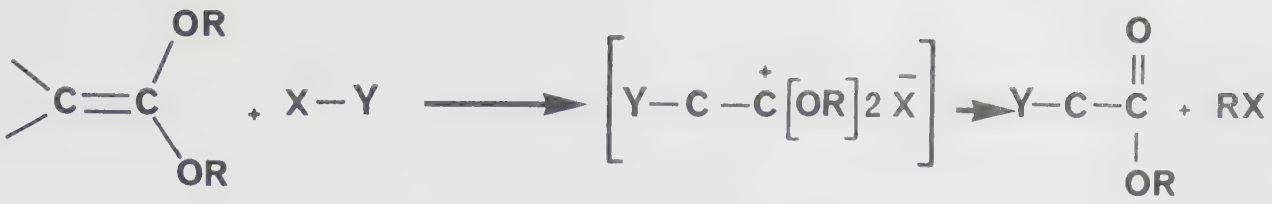


Figure 10

CONCLUSION

Ces réactions ont permis d'une part, de montrer que les acétals de cyclopropanones étaient d'excellents intermédiaires en synthèse organique et d'autre part, que le cycle cyclopropanique est moins résistant aux réactifs électrophiles que le cycle dioxolanne. Ceci permet d'expliquer les réactions anormales présentées par ces acétals, et en particulier l'absence d'hydrolyse (3) réaction pourtant classique en série aliphatique.

Les réactifs nucléophiles par contre, réagissent dans certaines conditions avec la fonction cétal qu'ils coupent et non pas avec le cyclopropane. Une approche des cyclopropanones ou tout au moins de leurs hémiacétals devra être menée dans ce sens.

Nous avons également constaté que la présence du groupement dioxolanne augmente la réactivité du cyclopropane si bien que les acétals de cyclopropanones peuvent être comparés à beaucoup de point de vue aux acétals de cétènes.

Nous proposons enfin, pour expliquer ces réactions d'hydrolyse ainsi que l'action des composés électrophiles sur ces acétals un mécanisme faisant intervenir un carbocation intermédiaire (figure 5).

N	a	b	c	d	e	f	g	h	i
R	CH_3	ϕCH_2	ϕ	C_2H_5	CH_3	C_3H_7	CH_3	$ClCH_2$	$BrCH_2$
R_1	H	H	CH_3	CH_3	CH_3	C_2H_5	CH_3	CH_3	CH_3
R_2	H	H	H	H	H	H	CH_3	H	CH_3

EQUIVALENCES

N	1	2	3	4	5	6	7	8
X	Cl	Br	OH	SBu	$O\phi$	$O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$	$O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2CH_3$	$O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CHCl_2$

TABLEAU I

TABLEAU II

Action des réactifs sur les acétals de cyclopropanones

Acétals	R	R_1	R_2	R_3	Réactifs X—Y	Produits obtenus
2 A	H	H	H	H	HCl ; $HOOCCH_2CH_3$	1a ; 7a
2 B	H	H	H	CH_3	HCl ; HSBu HOCl ; $HOOCHCl_2$	1e ; 4e 3h ; 8e
2 C	H	H	H	O	HCl	1b + 1c
2 D	H	H	CH_3	CH_3	HOOCH ; Br_2	6g ; 2i
2 E	CH_3	H	CH_3	H	HCl ; HBr HOH ; $HOOCCH_2CH_3$	1d ; 2d 3d ; 7d
2 F	C_2H_5	H	C_2H_5	H	HOH ; HOO	3f ; 5f

TABLEAU III : PRODUITS OBTENUS

N°	Eb (°C/mmHg)	n_D^t	Rdt%
1a	62/15	1,4291/21	90
1b 1c	105/0,01	1,5128/22	66 34
1d	78/16	1,4296/21	90
1e	65/15	1,4270/21,5	93
2d	60/1,5	1,4468/30	90
2i	80/0,01	1,4961/16,5	85
3d	45/0,01	1,4310/20	85
3f	65/0,01	1,4310/24,5	80
3h	74/0,01	1,4553/24	88
4e	64/0,01	1,4570/24	90
5f	105/0,01	1,4831/21	50
6g	43/0,1	1,4186/16,5	65
7a	70/0,2	1,4201/19	83
7d	68/0,1	1,4220/20	85

N	Calc.%	Tr.%		Calc.%	Tr.%	N
1a	$C_5H_9O_2Cl$			$C_{11}H_{13}O_2Cl$		1b 1c
	C 44	43,84		C 62,11	62,30	
	H 6,65	6,72		H 6,16	6,12	
	Cl 25,93	26,12		Cl 16,67	16,43	
1d	$C_7H_{13}O_2Cl$			$C_6H_{11}O_2Cl$		1e
	C 51,08	51,22		C 47,84	48,32	
	H 7,98	8,09		H 7,36	7,54	
	Cl 21,55	21,38		Cl 23,54	23,67	
2d	$C_7H_{13}BrO_2$			$C_7H_{12}Br_2O_2$		2i
	C 40,20	40,09		C 29,12	29,04	
	H 6,27	6,38		H 4,20	4,37	
	Br 38,22	38,34		Br 55,50	55,36	
3d	$C_7H_{14}O_3$			$C_9H_{18}O_3$		3f
	C 57,53	57,94		C 62,05	62,24	
	H 9,60	8,91		H 10,42	10,51	
3h	$C_6H_{11}O_3Cl$			$C_{10}H_{20}O_2S$		4e
	C 43,26	43,10		C 58,82	58,97	
	H 6,66	6,90		H 9,87	10,04	
	Cl 21,28	21,42		S 15,70	15,30	
5f	$C_{15}H_{22}O_3$			$C_8H_{14}O_4$		6g
	C 71,97	71,47		C 55,16	55,36	
	H 8,87	9,03		H 8,10	8,22	
7a	$C_8H_{14}O_4$			$C_{10}H_{18}O_4$		7d
	C 55,16	54,93		C 59,39	59,35	
	H 8,10	7,98		H 8,97	9,03	

TABLEAU IV : ANALYSES DES PRODUITS OBTENUS

TABLEAU IV

Spectres RMN des produits isolés

N	$-OCH_2-$	$-CH_2X$	R	R_1	R_2
1a	4,34 t	3,68 t	1,18 t	2,39 q	
1b 1c	4,2 t	3,5 t	7,15 m	m centré à 2,75 int. 3H 1,47 d	
1d	4,30 t	3,63 t	CH_3 0,93 t CH_2 1,61 m	1,15 d	2,4 q
1e	4,26 t	3,62 t	1,18 d		2,49 q
2d	4,36 t	3,5 t	CH_3 0,92 t CH_2 1,62 m	1,17 d	2,38 q
2i	4,42 t	3,5 t	3,5	1,37 s	
3d	4,17 m	3,73 m	CH_3 0,94 t CH_2 1,56 m	1,16 d	2,35 m

3f	4,15 m	3,75 m	2 massifs centrés à 1,5 et 1,05	2,28 m
3h	4,25 m	3,75 m intégration 4H	1,18 d	2,88 q
4e	4,17 t	2,67 t	1,15 d	2,5 m avec SCH_2
5f	4,35 m	4,13 m	2 massifs centrés à 1,4 et 0,95	2,3 m
6a	4,3 m		1,30 s	
7a	4,2[illegible] s		1,15 t	2,35 q
7d	4,30 s		CH_3 0,92 t CH_2 1,6 m	1,15 d 2,38 q
8e	4,43 m		1,18 d	2,5 q

TABLEAU IV (suite)

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un appareil Perkin Elmer 137 (infracord) et les spectres de résonance magnétique nucléaire sur un appareil JEOL JNMC 60 du Département de chimie organique de la Faculté des Sciences de Marseille ; les déplacements étant exprimés en 10^{-6} par rapport au TMS. Les microanalyses ont été effectuées au service de microanalyses de la Faculté des Sciences de Paris.

Nous tenons à remercier ces différents services.

A/ Action des hydracides

Mode opératoire général

On utilise un ballon (à deux tubulures) muni d'un réfrigérant protégé de l'humidité et d'un plongeur dont l'extrémité inférieure se trouve au bas du ballon en son milieu. On fait barboter de l'acide chlorhydrique sec (ou HBr) dans une solution de CCl_4 anhydre (environ $10cm^3$) contenant un acétal de cyclopropanone (1g environ). On observe une élévation de la température (40°) et on continue la réaction jusqu'à ce que la solution revienne à la température ambiante. Le produit de la réaction est ensuite mis sous vide pour éliminer CCl_4 et HCl, puis distillé sous vide sans neutralisation préalable.

Nous avons obtenu les composés **1a, 1b, 1c, 1d, 1e,** et **2d.** Les produits **1b** et **1c** n'ont pas été séparés.

B/ Action du brome

On utilise un ballon (à deux tubulures) muni d'une

ampoule à brome en son milieu et d'un réfrigérant protégé de l'humidité par un tube à Cl_2Ca. L'agitation sera effectuée par un barreau magnétique. L'acétal (environ 2g) dilué dans 20ml de CCl_4 anhydre est additionné d'une quantité stoechiométrique de brome en solution dans CCl_4 (0,1g/ml) très lentement et à froid (0°). La décoloration est immédiate et il convient d'ajouter le brome très lentement, sans quoi on observe la formation de résines. A la fin de la réaction le solvant est chassé sous vide et le produit distillé sous pression réduite.

Nous avons obtenu le composé **2j**

C/ Action des acides organiques

On utilisera le même appareillage que précédemment. L'acétal (environ 1g) en solution dans l'éther anhydre est additionné d'acide. Dans le cas de l'acide formique ou de l'acide dichloracétique la réaction est très violente, il convient donc de refroidir énergiquement la solution et d'ajouter l'acide très lentement (quantité théorique). Pour l'acide propionique,(5 ml) l'addition est effectuée à la température ambiante ; on chauffe ensuite pendant 1/4 d'heure à ébullition. Les acides utilisés doivent être rigoureusement secs. Le produit de la réaction est ensuite distillé sous pression réduite.

Nous avons obtenu les composés **6h, 7a, 7d, 8c**

D/ Action de l'acide hypochloreux

L'acide hypochloreux est préparé à partir d'une solution froide de bicarbonate de sodium (30g pour 500cl d'eau) et de chlore que l'on fait barboter pendant 15 minutes (bien vérifier

que la température ne dépasse pas 10°) . Quand la solution est complètement décolorée, 5ml de cette solution sont additionnés en une seule fois sur le méthyl-1 dioxa-4,7 spiro [2,4] heptane dilué dans de l'éther à -20°. Il faut opérer rapidement et s'assurer qu'il n'y a plus de chlore. Nous avons obtenu : **3i**

C'est une réaction assez délicate ; il faut opérer de façon à ce qu'il n'y ait plus de chlore en solution d'une part et éviter d'autre part une dismutation de l'acide hypochloreux. Si on opère dans de mauvaises conditions, on obtient un mélange de produits provenant en particulier de l'addition de chlore et d'acide chlorhydrique.

E/ Action de BuSH sur le méthyl-1 dioxa-4,7 spiro [2,4] heptane

L'acétal dilué dans 15ml de BuSH est traité à l'autoclave à 180° pendant 24 heures. Par distillation sous vide on obtient **4e**. A température ambiante la réaction n'a pas lieu et on récupère l'acétal de départ.

F/ Action des chlorures d'acides

Contrairement aux acétals, les acétals de cyclopropanones réagissent faiblement avec les chlorures d'acides. Il n'y a aucune réaction à froid; par contre, à ébullition pendant plusieurs jours, nous avons isolé à côté du produit n'ayant pas réagi des produits d'additions. Ainsi, avec le diméthyl-1,2 dioxa-4,7 spiro [2,4] heptane nous avons obtenu un produit :

$Eb_{17} = 76°$ $\qquad\qquad$ $n_D^{23,5} = 1,4268$

Cependant, malgré une analyse correcte, correspondant à l'addition d'une molécule de chlorure d'acétyle, la structure de ce composé n'a pu être entièrement élucidée; on observe surtout une addition d'acide chlorhydrique, de plus, les résultats obtenus à partir de plusieurs essais sont peu reproductibles.

G/ Action de EtMgBr sur le dioxa-4,7 spiro [2,4] heptane

On prépare une solution de 0,1 mole de EtMgBr dans l'éther. Lorsque la réaction est terminée l'éther est remplacé par de l'octane, on ajoute 5g d'acétal et on porte l'ensemble à 140° pendant 24 heures. Après refroidissement, hydrolyse alcaline, extraction à l'éther et distillation, on récupère 3g de **16**

$Eb_{0,3} = 40°$ $n_D^{21} = 1,4372$ Rdt = 46%

RMN δ en ppm

$O\underline{CH_2}\underline{CH_2}O$	m	3,5
$\underline{CH_2}$	q	1,58
$\underline{CH_3}$	t	1
H cycle		0,7 et 0,38

H/ Action de l'eau : milieu acide

On peut effectuer les réactions en présence d'acides minéraux, toutefois, les meilleurs résultats sont obtenus avec des résines acides IR 120 ou IR 50 . Il suffit de chauffer l'acétal en présence de quelques ml d'eau à 100° avec une pincée de résines acides pendant 2 heures. On extrait ensuite à l'éther, après les traitements habituels on obtient **3f**

I/ Action de l'eau : milieu basique

A une solution de NaOH (2,5g pour 10ml) est additionné 1g de diméthyl-1,1 dioxa-4,7 spiro [2,4] heptane. On laisse sous agitation pendant 15 heures. Après les traitements habituels, on récupère l'acétal de départ. Un essai effectué à ébullition pendant 3 heures a donné les mêmes résultats.

J/ Action du méthanol

On porte à reflux pendant 24 heures 10 ml de méthanol et 1g de diméthyl-1,1 dioxa-4,7 spiro [2,4] heptane. Après distillation on récupère l'acétal de départ.

K/ Action de l'éthylate de sodium

On porte à reflux pendant 24 heures 1g de diméthyl-1,1 dioxa-4,7 spiro [2,4] heptane avec une solution d'éthylate de sodium dans l'éthanol. Après refroidissement, hydrolyse, extraction, distillation on récupère l'acétal de départ.

L/ Action du phénol

On chauffe à 100° pendant 24 heures et à 140° pendant 15 minutes un mélange d'acétal (0,015 mole) et 5g de phénol. Par distillation sous vide on obtient le produit de la réaction ainsi qu'une partie de l'acétal de départ.

BIBLIOGRAPHIE

(1) U.SCHOLLKOPFT et G.J.LEHMANN, Tetrahedron Letters, 1962, p. 165

(2) S.M.Mc ELVAIN et P.L.WEYNA, J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 2579

(3) N.F.DULL et P.G.ABEND, J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 2588

(4) G.C.ROBINSON, Tetrahedron Letters, 1965, p. 1749

(5) N.J.TURRO et W.B.HAMMOND, J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 3258

(6) N.J.TURRO, P.A.LEERMAKERS, H.R.WILSON, D.C.NECKERS, G.W. BYERS et G.F.VESLEY, J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 2613

(7) H.G.RICHEY, J.M.RICHEY et D.C.CLAGETT, J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 3906

(8) N.J.TURRO et W.B.HAMMOND, Tetrahedron, 1968, 24, 6017

(9) N.J.TURRO et W.B.HAMMOND, J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 3672

(10) N.J.TURRO, Acc. Chem. Res., 1969, 2, 25

(11) H.H.WASSERMAN et D.C.CLAGETT, J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 5368

(12) P.LIPP et R.KOSTER, Ber., 1931, 64, 2823

(13) E.VOGEL et H.SCHINZ, Helv. chem. Acta, 1950, 33, 116

(14) S.M.Mc ELVAIN et A.N.BOLSTAD, J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 1988

(15) S.M.Mc ELVAIN et M.J.CURRY, J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 3781

(16) S.M.Mc ELVAIN et R.E.STARR, J. amer. chem. Soc., 1955, 17, 4571

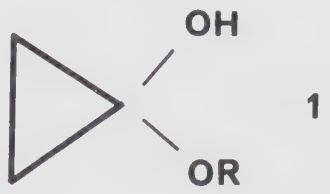
(17) S.M.Mc ELVAIN et W.R.DAVIE, J. amer. chem. Soc., 1952, 74, 1816

(18) S.M.Mc ELVAIN et D.KUNDIGER, J. amer. chem. Soc., 1942, 64, 255
(19) L.A.CORT et R.G.PEARSON, J. chem. Soc., 1960, p. 1682
(20) A.RICCHE, E.SCHINTZ et E.BEYER, Chem. Ber., 1958, 91, 1935
(21) J.D.PRUGH et N.C.Mc CARTHY, Tetrahedron Letters, 1966, p. 1351
(22) H.MEERWEIN et H.SONKE, Ber., 1931, 64, 2375
(23) E.N.MARVELL et M.J.JONCICH, J. amer. chem. Soc., 1951, 73, p. 973
(24) C.BLUMBERG, A.D.VREUGDENHILL et T.HOMSMA, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1963, 82, 355
(25) J.MARCH, Advanced organic chemistry : reactions, mechanisms and structure, 1968, Mc GRAW-HILL, p. 772
(26) B.CAPON, Quart. Rev., 1964, 18, 45

CHAPITRE IV

ACETALS SPIROBICYCLIQUES DE CYCLOPROPANONES : TRANSPOSITION ET REDUCTION DE CYCLE

Nous avons montré précédemment (1) que les dioxa-4,7 spiro [2,4] heptanes sont des composés très réactifs qui réagissent non seulement par coupure du cyclopropane, mais également par transposition du groupement dioxolanne. Nous avons également montré, que la réaction se fait par l'intermédiaire d'un carbocation plutôt que par la décomposition d'une structure hémiacétalique **1**.



1

A ce sujet, il convient de rapprocher les résultats que nous avons obtenus de ceux de la transposition de FAVORSKII (2) pour laquelle, le produit final, également un ester, provient de la décomposition du produit d'addition du nucléophile sur la cyclopropanone intermédiaire (fig. 1).

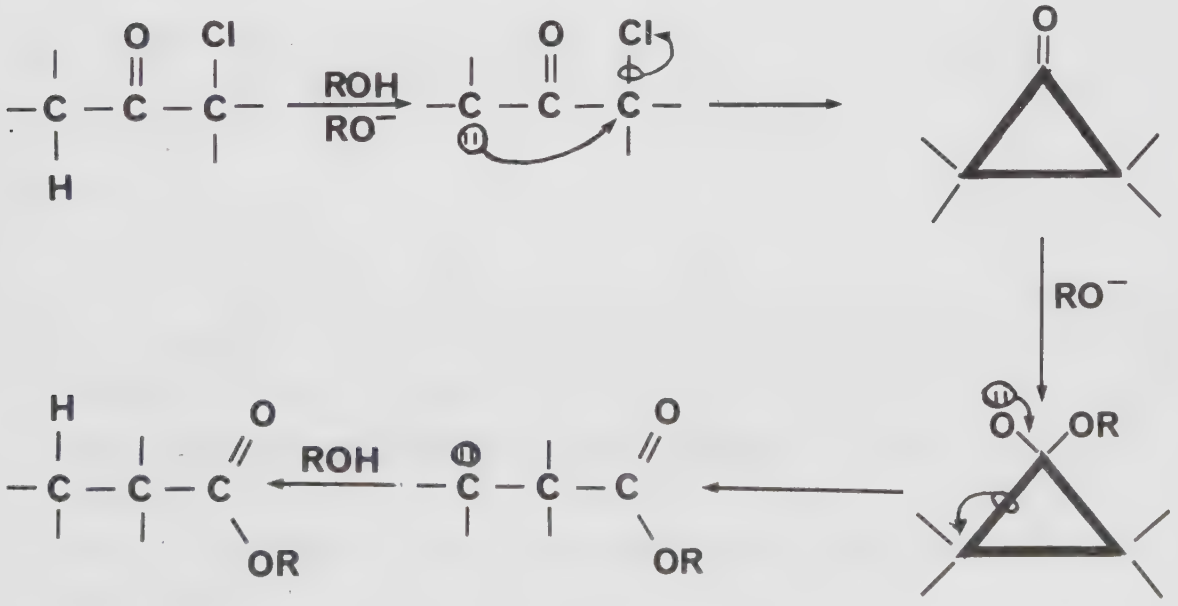
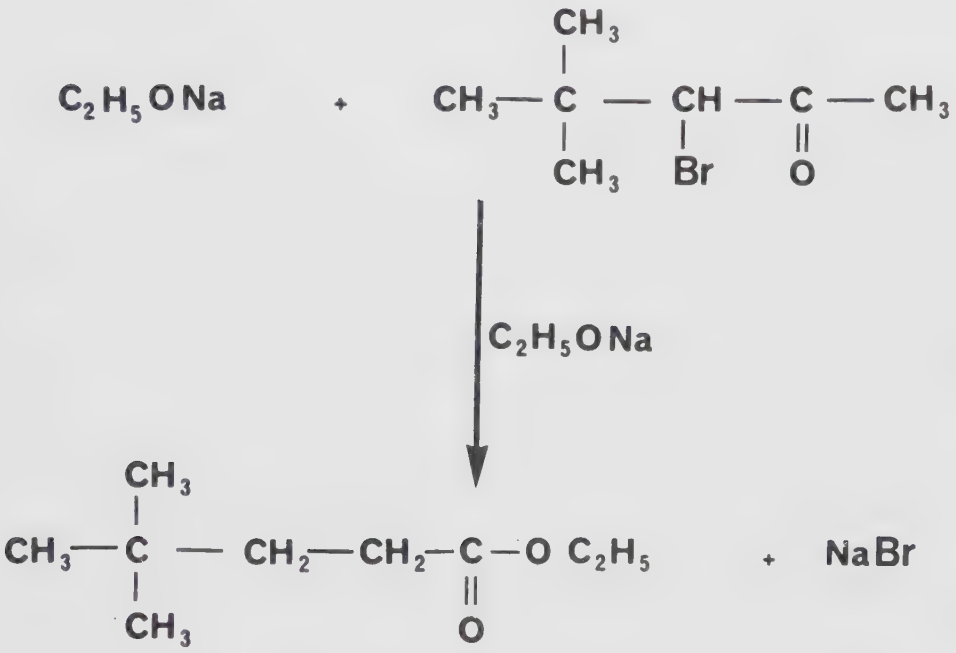


Figure 1

Contrairement à ce que nous observons pour les acétals de cyclopropanones, la coupure de cet intermédiaire se fait généralement entre le carbone portant les deux oxygènes et le groupement le plus substitué (3) (fig. 2) ; on observe toutefois quelques exceptions (4).

Figure 2



Les travaux de TURRO et HAMMOND (5) ont permis d'établir définitivement le mécanisme de la transposition de FAVORSKII. Cette réaction a été depuis généralisée à des structures polyhalogénées par RAPPE, KENNEDY et COLL. (6 à 8), (fig. 3); LOFTFIELD (9) a montré, en série cyclique, que cette réaction constitue une remarquable méthode de réduction de cycle (fig.4).

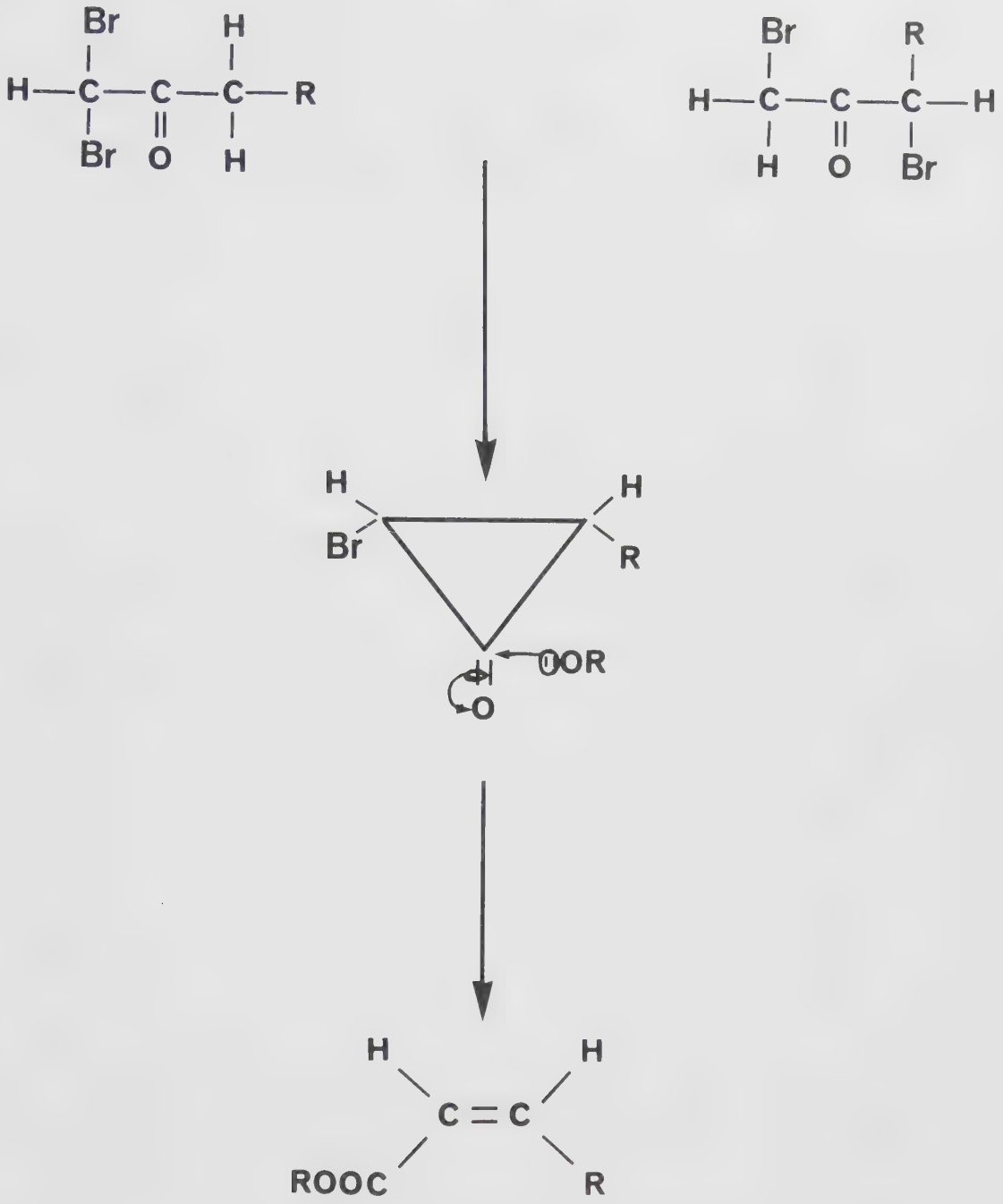


Figure 3

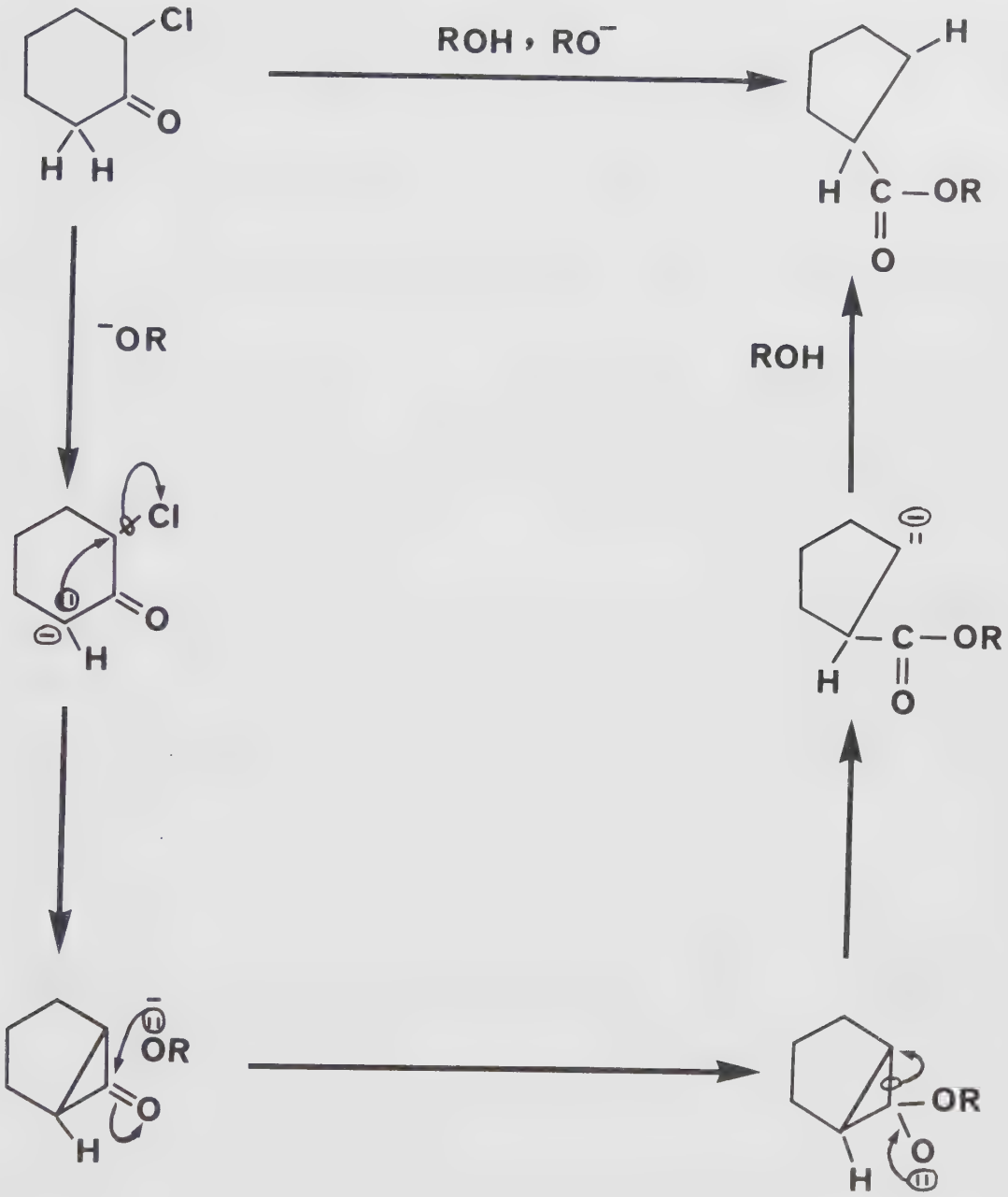


Figure 4

Pour ces raisons, et du fait d'une certaine analogie avec les résultats que nous avons précédemment obtenus avec les dioxa-4,7 spiro [2,4] heptanes il nous a paru intéressant d'étendre nos réactions à des structures cycliques et d'une façon plus précise à des structures spirobicycliques.

L'étude que nous avons effectuée a porté sur deux composés :

- Le spiro [bicyclo (3-1-0) hexane-6,2' dioxolanne-1',3'] **2** (n = 3)
- Le spiro [bicyclo (4-1-0) heptane-7,2' dioxolanne-1',3'] **2** (n = 4) qui ont été préparés précédemment (10) par action du magnésium, dans le tétrahydrofuranne, sur les acétals $\alpha\,\alpha'$ dibromés de la cyclohexanone et de la cycloheptanone.

Il est à rappeler que les composés bicycliques non fonctionnels réagissent avec les hydracides (11-13) soit par l'intermédiaire d'une liaison commune aux deux cycles (coupure interne) soit par l'intermédiaire des deux autres liaisons cyclopropaniques (coupure externe) (fig. 5)

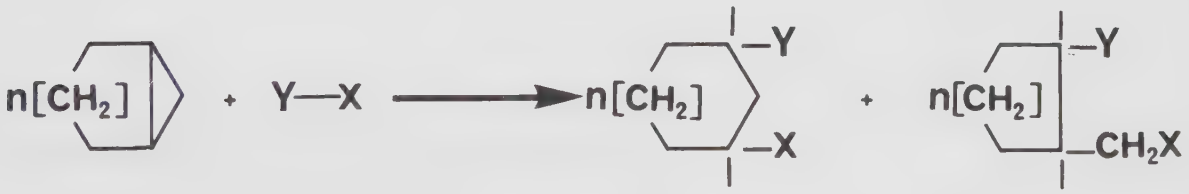


Figure 5

Nous nous sommes proposés dans ce travail, de vérifier d'une part si les propriétés caractéristiques de structures bicycliques étaient modifiées par la présence d'un groupement dioxolanne et d'autre part si le "groupement" acétal de cyclopropanone gardait ses propriétés dans une structure spirobicyclique. Dans ces conditions, la transposition observée au niveau du groupement dioxolanne dans le cas d'acétals de cyclopropanones simples (1) (fig. 6) permettrait d'orienter l'ouverture du cycle cyclopropanique et de conduire à une nouvelle méthode de réduction de cycle.

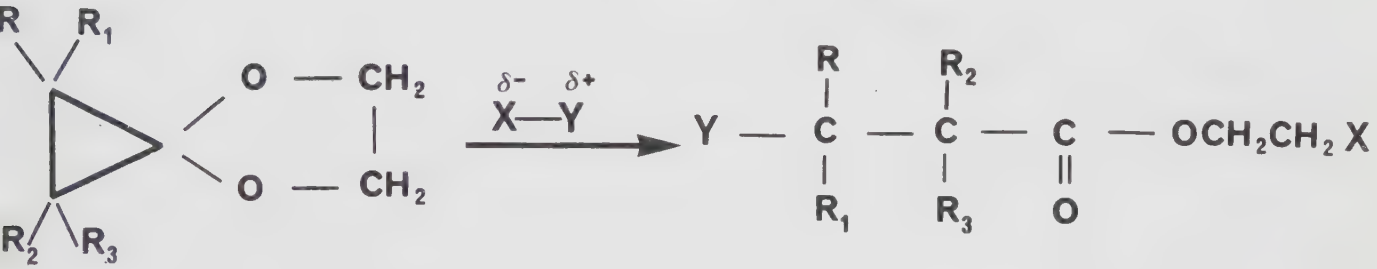
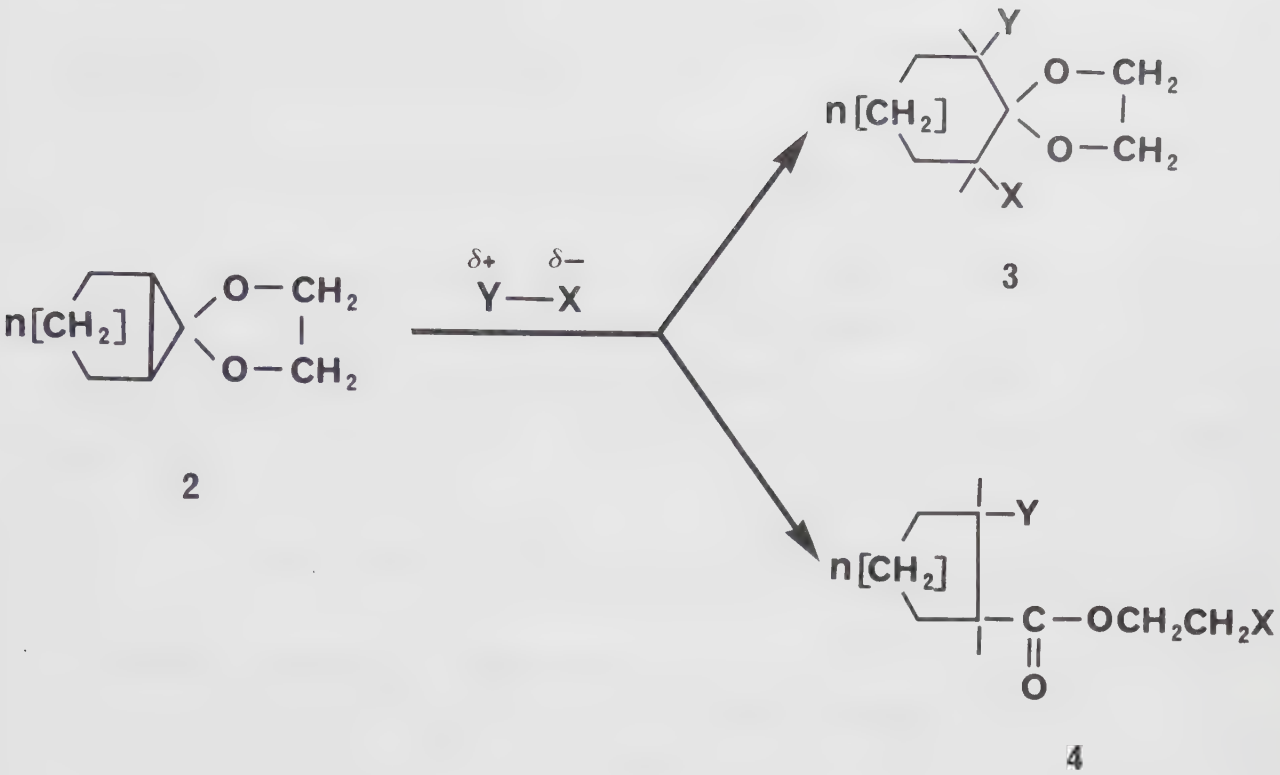


Figure 6

A/ Action de dérivés électrophiles

L'action de dérivés électrophiles sur ces acétals a conduit dans tous les cas à de nouveaux composés correspondant à l'addition d'une molécule de l'électrophile sur l'acétal de départ. Comme nous l'avons dit précédemment, ces réactions peuvent conduire à priori aux composés **3** ou **4** ou à un mélange des deux (fig. 7)



N	a	b	c	d	e	f
n	3	3	4	3	3	4
Y	H	H	H	H	H	Br
X	OH	Cl	Br	O-C-CH_3 (O)	O-C-$CHCl_2$ (O)	Br

Figure 7

B/ Identification de ces composés

Ils ont été identifiés par spectrographie infrarouge et de résonance magnétique nucléaire.

I/ Par spectrographie infrarouge

On doit observer dans tous les cas, pour les composés **4** une forte absorption vers 1700cm^{-1} caractéristique de la vibration de valence du groupement carbonyle ; par contre, des produits résultant d'une coupure interne, seuls **3d** et **3e** peuvent présenter cette absorption.

II/ Par spectrographie de résonance magnétique nucléaire

1/ Coupure interne ⟶ **3**

Ces composés pourront être caractérisés par :

a/ Protons du groupement dioxolanne

Ils doivent apparaître sous la forme d'un singulet ou d'un multiplet (AA'BB') vers 3,8 ppm

b/ Proton porté par le carbone substitué par X

Les composés **3a, 3b,** et **3c** pourront être facilement identifiés par le proton (déplacement, intégration) fixé sur le carbone portant le substituant X. Le composé **3f** pourra de plus être comparé à un échantillon préparé par bromuration de l'acétal (dioxolanne) de la cycloheptanone.

2/ Coupure externe ⟶ **4**

Ces composés pourront être caractérisés par analogie avec les résultats obtenus précédemment avec les dioxa-4,7 spiro [2,4] heptanes

a/ Protons de l'enchainement $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_2CH_2X$

- Pour les composés **4d** et **4e** ces protons doivent apparaitre d'une part sous la forme d'un singulet A_1 quand $X = O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$

et d'un multiplet (AA'BB') quand X = O - $\overset{O}{\overset{\|}{C}}$ - $CHCl_2$ et d'autre part à des champs plus forts que les protons du groupement dioxolanne des composés **3** du fait de la proximité des groupements carbonyles.

-Les composés **4a, 4b, 4c, 4f** doivent présenter des systèmes du type AA'XX' de plus, dans cette région le composé **4f** doit présenter un signal supplémentaire d'intégration un proton, caractéristique du proton de l'enchainement - CHBr

b/ Proton fixé sur le carbone en α de - $\overset{O}{\overset{\|}{C}}$ - O -

Les composés **4** doivent tous présenter ce signal aux environs de 2,7 ppm

Résultats

Toutes les données obtenues, tant en infrarouge (présence dans tous les cas d'une forte absorption vers 1750cm^{-1}) qu'en résonance magnétique nucléaire (voir tableau) correspondent à la structure **4** qui a pu être identifiée sans ambiguité dans le cas des composés **4a, 4b, 4c, 4f** . Dans le cas des composés **4d** et **4e** les protons de l'enchainement - $\overset{O}{\overset{\|}{C}}$ - $OCH_2CH_2O\overset{O}{\overset{\|}{C}}$ - apparaissent effectivement sous la forme d'un singulet à 4,2 ppm pour **4d** et d'un multiplet centré à 4,4 ppm pour **4e**. Il a été montré précédemment (1) dans le cas de l'ester **5** obtenu par l'action de l'acide acétique sur le dioxa-4,7 spiro [2,4] heptane que ces protons apparaissent sous la forme d'un singulet à 4,28 ppm ; l'équivalence des différents protons des groupements éthyle (un quadruplet et un triplet) ne pouvant s'expliquer que par une symétrie de la molécule (fig. 8)

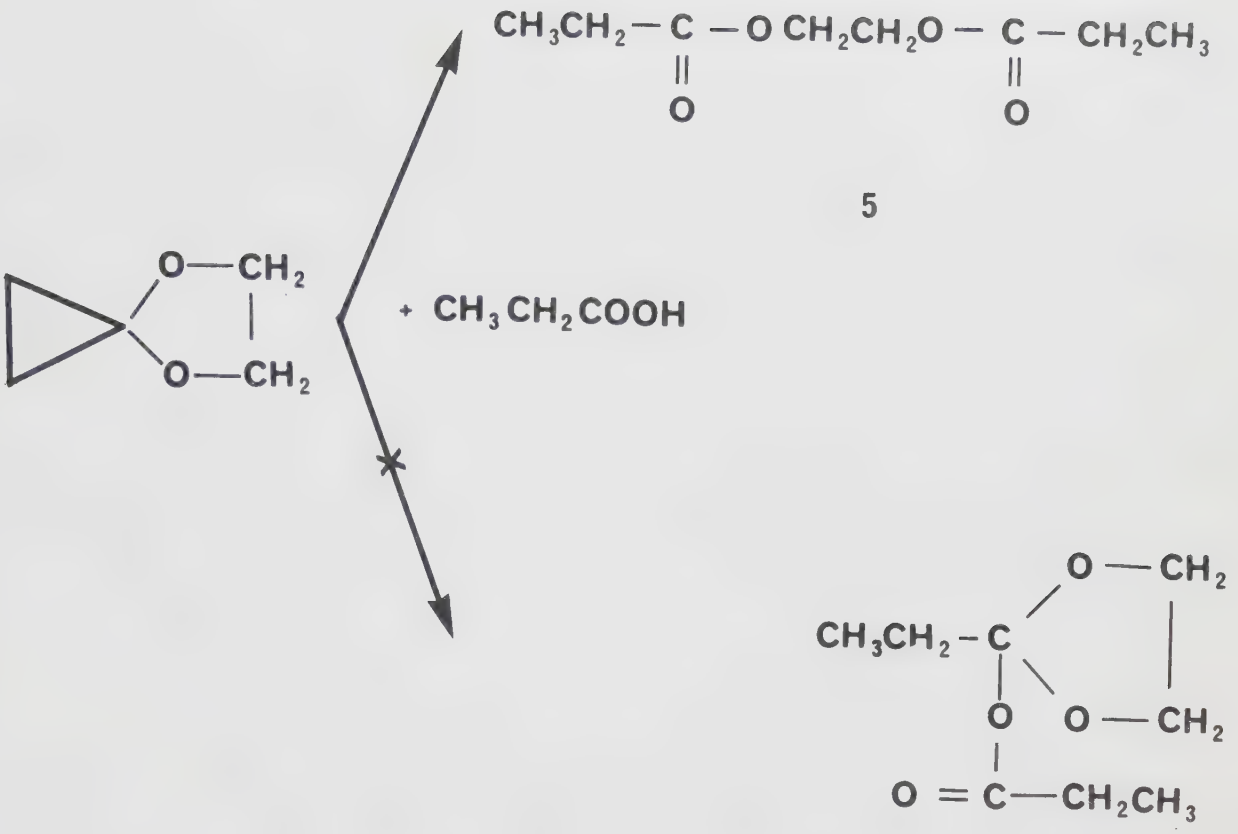


Figure 8

Donc, seule la coupure externe des liaisons cyclopropaniques est obtenue ; on observe également une transposition du groupement dioxolanne identique à celle que nous avons précédemment décrite.

INTERPRETATION

Les différents résultats que nous avons obtenus peuvent s'interpréter par une attaque électrophile du cycle (coupure externe) avec formation d'un carbocation intermédiaire qui sera lui-même attaqué dans la position la plus favorable et se transposera pour donner les produits de la réaction (fig. 9).

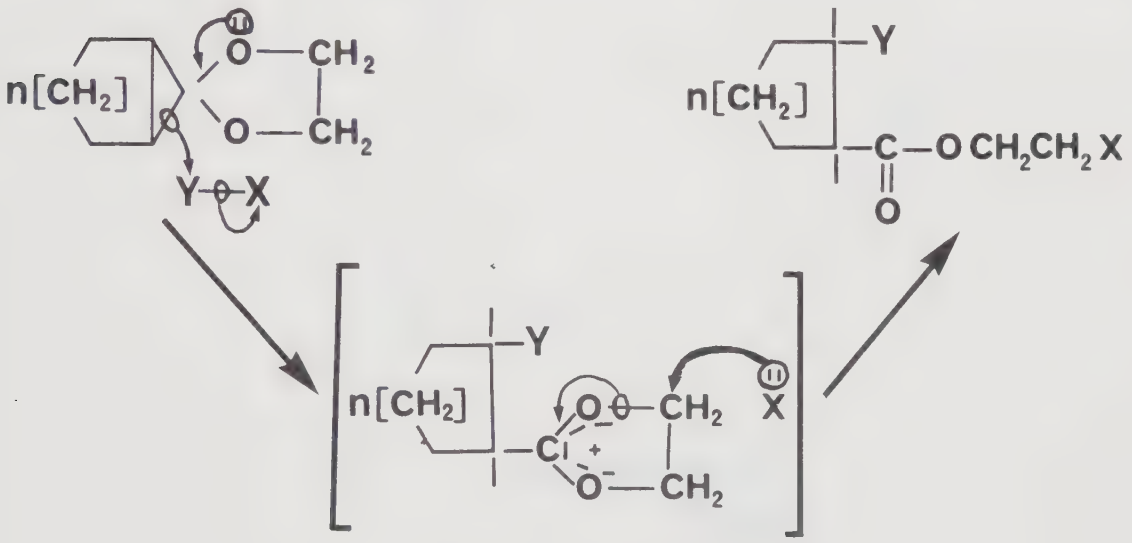


Figure 9

D'ailleurs une bromuration de **2** (n = 3) effectuée dans du méthanol, en vue de capter le carbocation intermédiaire, conduit contrairement à ce que nous observons habituellement à un mélange de produits. Dés le début de l'addition de brome la solution devient nettement acide (libération d'acide bromhydrique). Ceci peut être interprété par une attaque nucléophile du méthanol sur le carbocation intermédiaire (fig. 10).

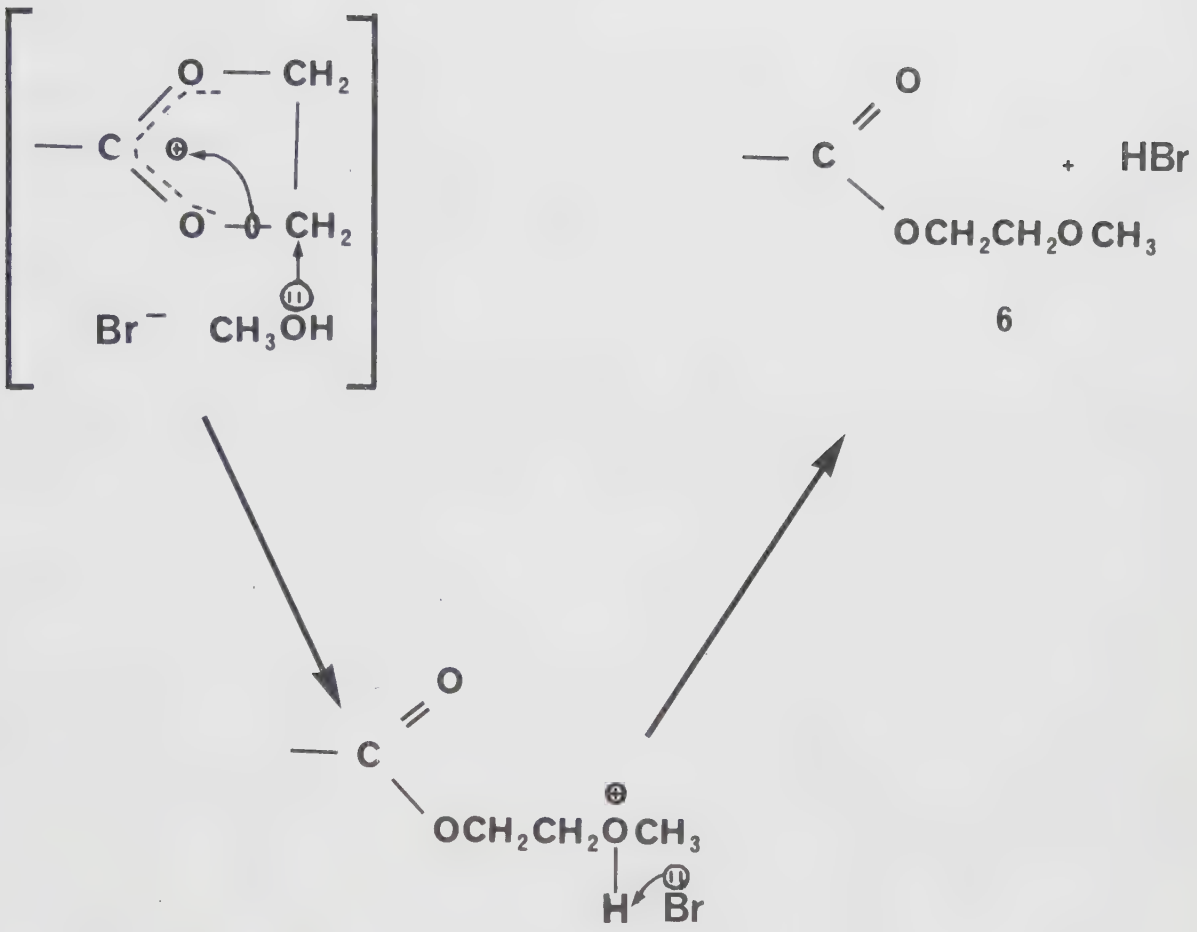


Figure 10

La spectrométrie de masse, effectuée sur ce mélange, confirme la présence du composé **6** de PM 250 et 252.

CONCLUSION

Ces réactions, effectuées à partir d'acétals de cyclopropanones spirobicycliques, semblent intéressantes et ont permis de généraliser les réactions précédemment obtenues à partir des dioxa-4,7 spiro [2,4] heptanes. Elles confirment, ainsi, que les acétals de cyclopropanones sont de véritables intermédiaires de synthèse.

Ces réactions, par la nature des produits obtenus, peuvent être rapprochées de la réaction de FAVORSKII et offrent ainsi une nouvelle méthode de réduction de cycle (fig. 11).

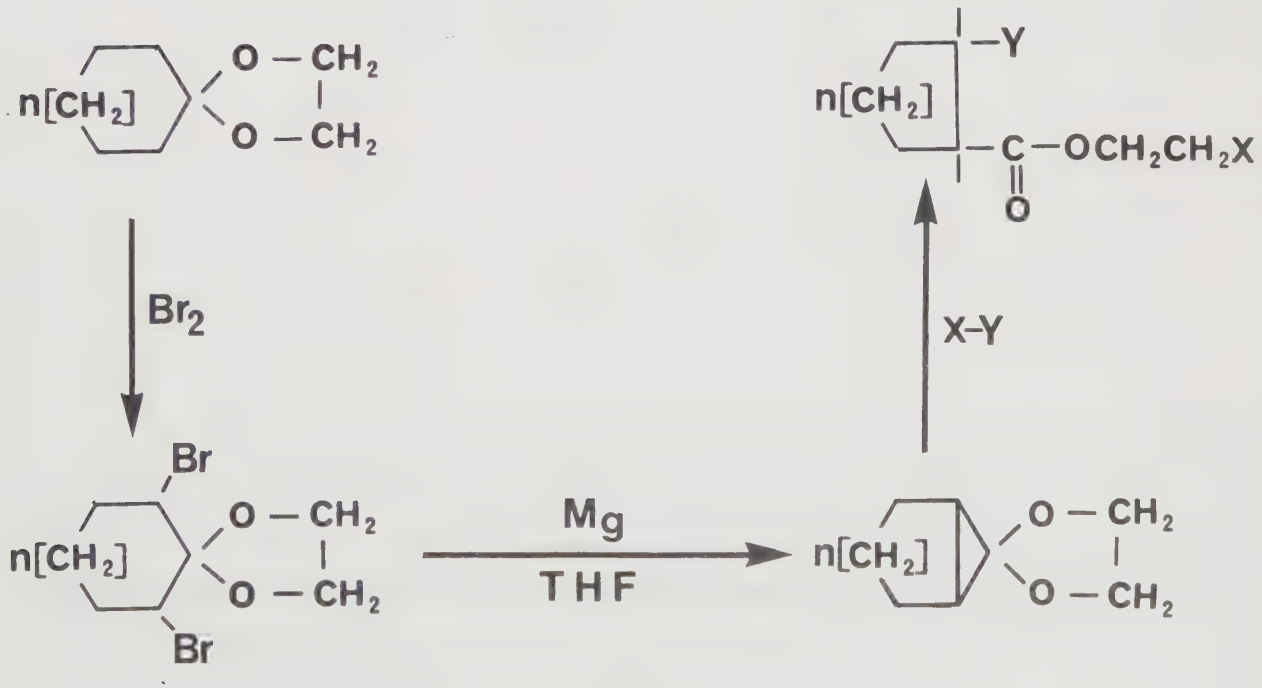


Figure 11

Dans le cas de la réaction de FAVORSKII, la rupture du cyclopropane se fait à partir d'une structure hémiacétalique, suivant un processus unimoléculaire, par retour de doublet d'un atome d'oxygène. Le carbanion sera, dans une deuxième étape bimoléculaire, protoné par le solvant (fig. 12).

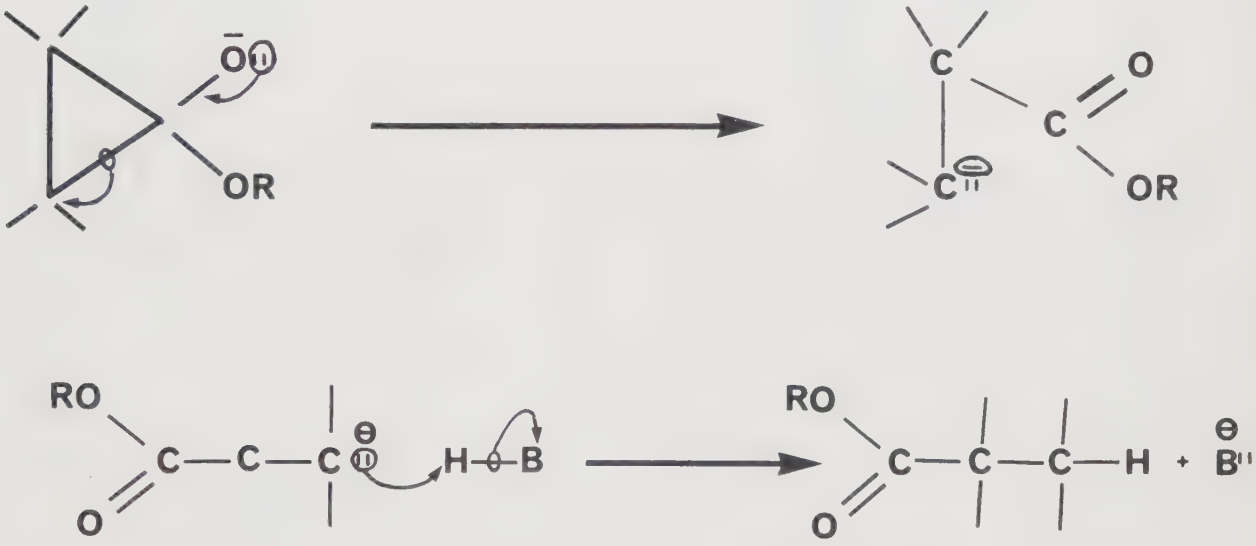


Figure 12

Par contre, avec les acétals de cyclopropanones, la rupture du cyclopropane ne résulte pas d'un retour de doublet d'un atome d'oxygène, mais est consécutive à une attaque électrophile du cycle; il y a seulement assistance d'un doublet libre d'un atome d'oxygène du groupement dioxolanne. Cette rupture de cycle conduit, contrairement à la réaction de FAVORSKII, à un carbocation qui se transpose sous l'action du nucléophile.

Ces deux réactions procèdent donc par des mécanismes différents; de plus, dans le cas des acétals de cyclopropanones les deux étapes de la réaction sont bimoléculaires (fig. 13).

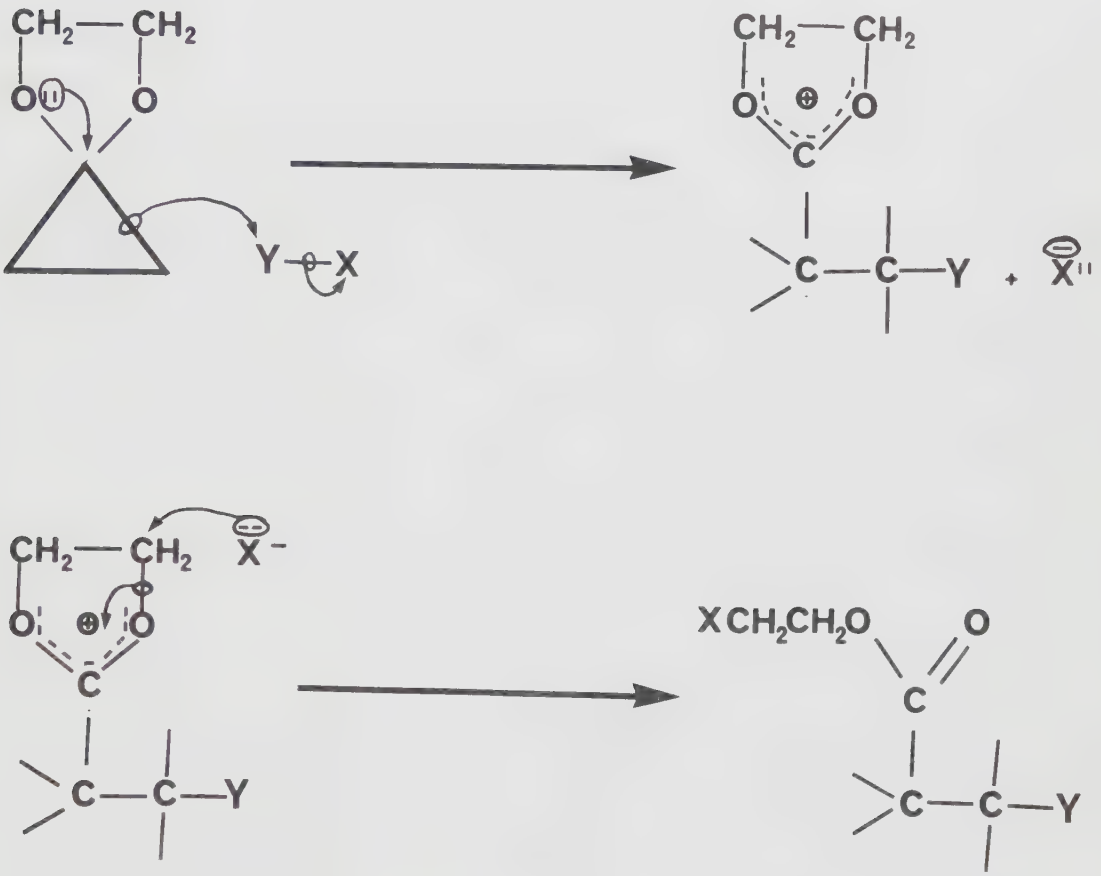


Figure 13

N	$-OCH_2$	$-CH_2X$	$-\underset{H}{\overset{}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-$	Autres protons
4a	4,18 t	3,75 t	2,75 m	- OH 4,8 s
4b	4,28 t	3,62 t	2,72 m	
4c	4,35 t	3,5 t	2,6 m	
4d	4,20 s		2,7 m	$\underset{O}{\overset{\|\|}{C}}-CH_3$ 2,10 s
4e	4,4 m		2,7 m	$\begin{matrix} Cl \\ \diagdown \\ C-H \\ \diagup \\ Cl \end{matrix}$ 6 s
4f	4,48 t	3,58 t	2,7 m	$\begin{matrix} H \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ Br \end{matrix}$ 4,2 m

TABLEAU II : RMN des produits obtenus

N°	Eb (°C/mmHg)	n_D^t	Rdt	analyses Calc.%	Tr.
				$C_8H_{14}O_3$	
4a	90/0,1	1,4600/22	75	C 60,74	60,45
				H 8,92	8,75
				$C_8H_{13}O_2Cl$	
4b	52/0,05	1,4610/22	90	C 54,41	54,57
				H 7,42	7,47
				Cl 20,07	20,30
				$C_9H_{15}BrO_2$	
4c	72/0,05	1,4843/25	80	C 45,98	45,89
				H 6,43	6,50
				Br 34	34,12
				$C_{10}H_{16}O_4$	
4d	90/0,05	1,4487/20	90	C 59,95	59,52
				H 8,05	8,13
				$C_{10}H_{14}Cl_2O_4$	
4e	115/0,05	1,4720/20,5	85	C 44,63	44,49
				H 5,25	5,27
				Cl 26,35	26,15
				$C_8H_{14}Br_2O_2$	
4f	105/0,05	1,5156/27	90	C 34,42	34,47
				H 4,49	4,54
				Br 50,90	51,16

TABLEAU I : PRODUITS OBTENUS

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un appareil Perkin Elmer 137 (infracord) et les spectres de résonance magnétique nucléaire sur un appareil Jeol NMC 60 ou Varian A-60 du Département de Chimie organique de la Faculté des Sciences de Marseille, le tétraméthylsilane étant toujours pris comme référence interne.

Les microanalyses ont été effectuées au service de microanalyses de la Faculté des Sciences de Paris

Nous tenons à remercier ces différents services.

A/ Action des hydracides

Mode opératoire général

On utilise un ballon(à deux tubulures) muni d'un réfrigérant protégé de l'humidité et d'un plongeur dont l'extrémité inférieure se trouve au bas du ballon en son milieu. On fait barboter de l'acide chlorydrique (ou HBr) dans une solution de CCl_4 anhydre (environ 10ml) contenant un acétal (1g environ). La température de la solution s'élève aux environs de 40°, on continue à faire barboter le gaz jusqu'à ce que la solution revienne à la température ambiante. Le produit de la réaction est ensuite mis sous vide pour éliminer CCl_4 et HX, puis distillé sous vide sans neutralisation préalable.

Obtenu : **4b,4c**

B/ Action du brome

- Dans le tétrachlorure de carbone

On utilise un ballon (à deux tubulures) muni d'une ampoule à brome en son milieu et d'un réfrigérant protégé de l'humidité par un tube à Cl_2Ca. L'agitation sera effectuée par un barreau magnétique. L'acétal (environ 2g) dilué dans 20ml de CCl_4 anhydre est additionné d'une quantité stoechiométrique de brome en solution dans CCl_4 (0,1g/ml) très lentement et à froid (0°). La décoloration est immédiate. A la fin de la réaction, le solvant est chassé sous vide et le produit distillé sous pression réduite.
Obtenu : **4f**

- Dans le méthanol

On utilise le même appareillage que précédemment. L'acétal **2** (n = 3) 3g dans 25ml de méthanol anhydre est additionné d'une solution de brome (2ml). La décoloration n'est pas immédiate comme précédemment et la réaction est moins énergique. Dés le début, la solution devient très acide et à la mi-réaction la décoloration ne se fait que très lentement. On additionne environ 15ml de cette solution. On élimine ensuite le solvant sous vide, on reprend par de l'éther, on neutralise, on extrait et on sèche. Par distillation sous vide (0,1mm Hg) on n'arrive pas à obtenir des produits définis. La température monte progressivement de 56° à 97°. L'indice de réfraction des différentes fractions recueillies varie entre n_D = 1,4880 et 1,5115. La spectrométrie de masse est effectuée sur différents échantillons obtenus au cours de cette distillation. Les produits obtenus présentent en IR une forte absorption vers 1750cm^{-1}. Par résonance magnétique nucléaire on observe deux triplets vers 4,45 et 3,65 ppm caractéristique des protons de l'enchainement $-C-OCH_2CH_2Br$ ainsi qu'un singulet à 3,2 ppm pouvant être attribué aux protons du groupement méthyle fixé sur un oxygène $-OCH_3$

C/ Action des acides organiques

On utilisera le même appareillage que précédemment. L'acétal (environ 1g) en solution dans l'éther anhydre est additionné d'acide. Dans le cas de l'acide dichloracétique la réaction est très violente, il convient donc de refroidir énergiquement la solution et d'ajouter l'acide très lentement (quantité théorique). L'acide acétique 8ml est additionnée à la température ambiante sur 2g d'acétal puis chauffé à reflux pendant 1/4 heure. Les acides doivent être rigoureusement secs.
Obtenu **4d, 4e**

D/ Action de l'eau

L'acétal (environ 1g) en présence de quelques ml d'eau est chauffé à 100° avec une pincée de résines acides (IR 120, IR 50). On extrait ensuite à l'éther, on sèche et on distille.
Obtenu **4a**

BIBLIOGRAPHIE

(1) G.GIUSTI voir chapitre III
(2) A.S.KENDE, Org. Reactions, 1960, 11, 261
(3) D.J.CRAM et G.S.HAMMOND, Organic Chemistry, 1er edition, Mc GRAW-HILL Book Company, New-YORK, Toronto, London, 1959, p.468
(4) N.J.TURRO, Acc. Chem. Resc., 1969, 2 , 31
(5) N.J.TURRO et W.B.HAMMOND, J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 3258
(6) C.RAPPE, Acta chem. Scand., 1966, 20, 862
(7) C.RAPPE et R.ADESTROM, Acta chem. Scand., 1965, 19, 383
(8) J.KENNEDY, N.J.Mc CORKINDALE, R.A.RAPHAEL, W.T.SCOTT et B.ZWANENBURG, Proc. Chem. Soc., 1964, 148
(9) R.B.LOFTFIELD, J.amer.chem.Soc., 1951, 73, 4707
(10) G.GIUSTI voir chapitre II
(11) R.T.LA LONDE et E.A.TOBIAS, J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 4068
(12) R.T.LA LONDE et A.D.DEBBOLI, J. org. Chem., 1970, 35, 2657
(13) J.B.HENDRICKSON et R.K.BOECKMAN, J. amer. chem. Soc., 1971, 18, 4491

CONCLUSION

L'emploi de solvants plus basiques que l'éther, tels que le tétrahydrofuranne ou l'ammoniac liquide, permet de préparer des organométalliques acétyléniques β-dialcoxylés stables et utilisables en synthèse comme l'ont montré les nombreuses réactions de condensations.

Ces réactions, sont particulièrement intéressantes lorsqu'on opère dans l'ammoniac liquide, et, permettent, en une seule manipulation, d'accéder aux cétals et acétals α,β acétyléniques fonctionnels, intermédiaires des composés carbonylés correspondants peu accessibles par les voies classiques de synthèse. (fig. 1)

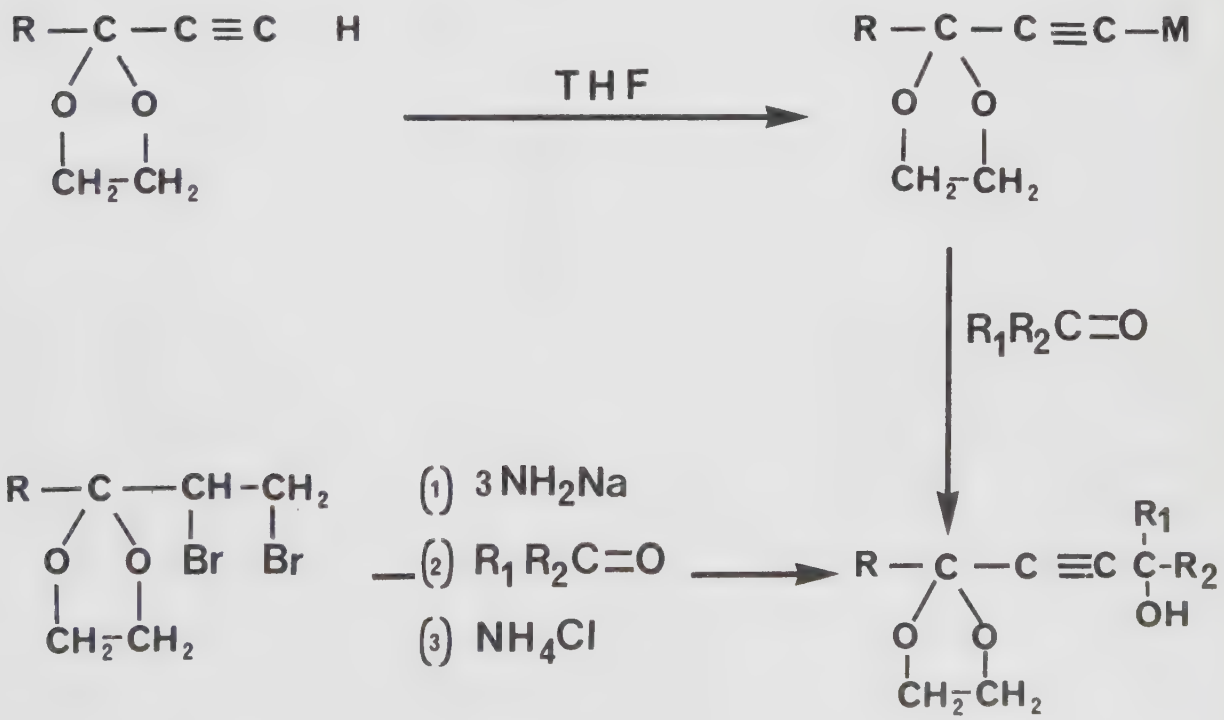


Figure 1

Ces composés, intermédiaires des cétones et aldéhydes α,β -acétyléniques fonctionnels, doivent permettre, en chimie hétérocyclique, d'accéder facilement aux pyrazoles fonctionnels (fig. 2).

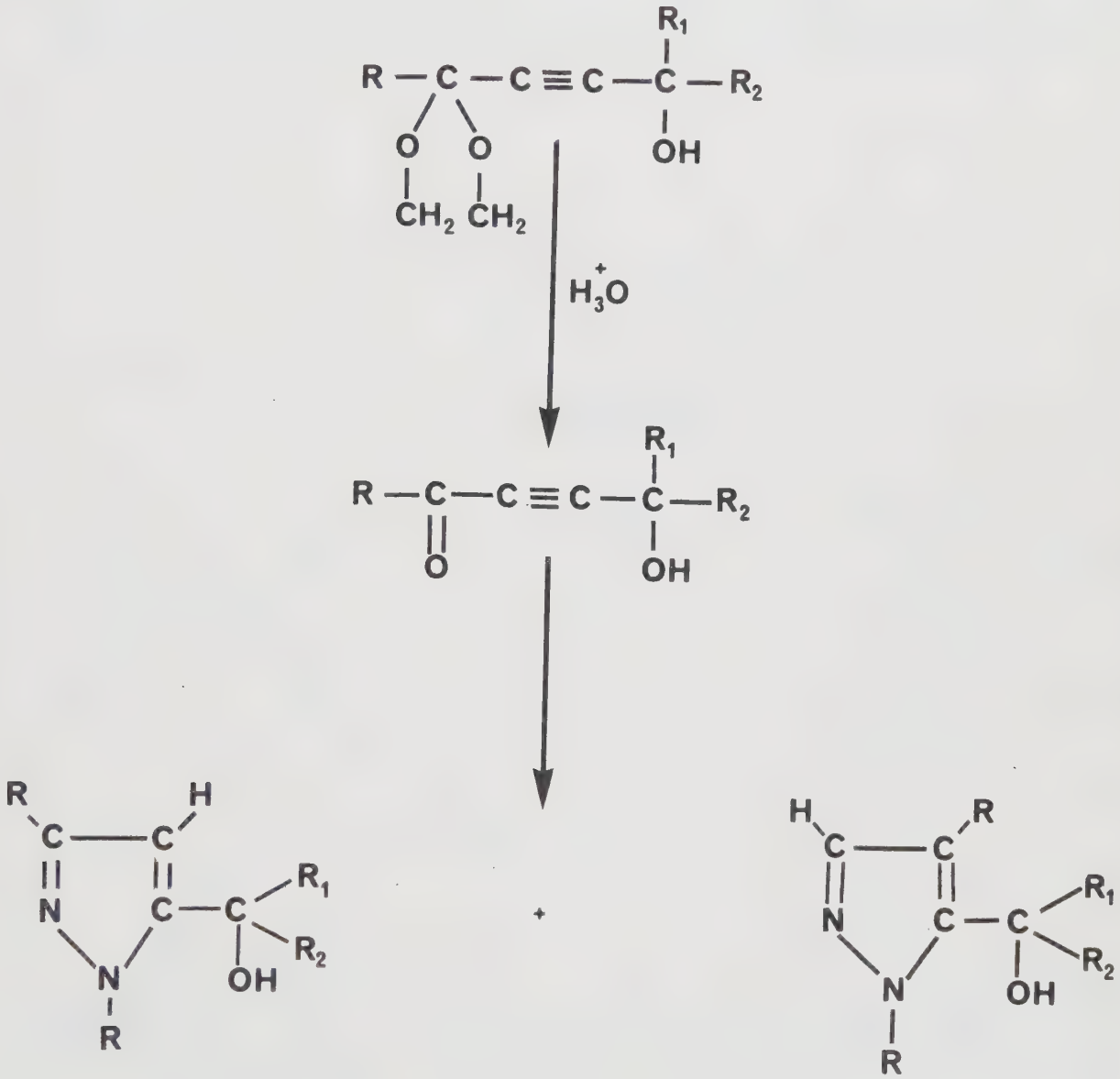


Figure 2

Nous avons montré que l'action des métaux sur les acétals α,α' dihalogénés peut conduire, par des réactions portant vraisemblablement sur des structures organométalliques intermédiaires, soit à un mélange de carbures alléniques et d'acétals de cyclopropanones, du type dioxa-4,7 spiro [-2,4] heptane, dans le cas d'acétals de cétones linéaires, ou à des acétals spirobicycliques dans le cas d'acétals de cétones cycliques (fig. 3).

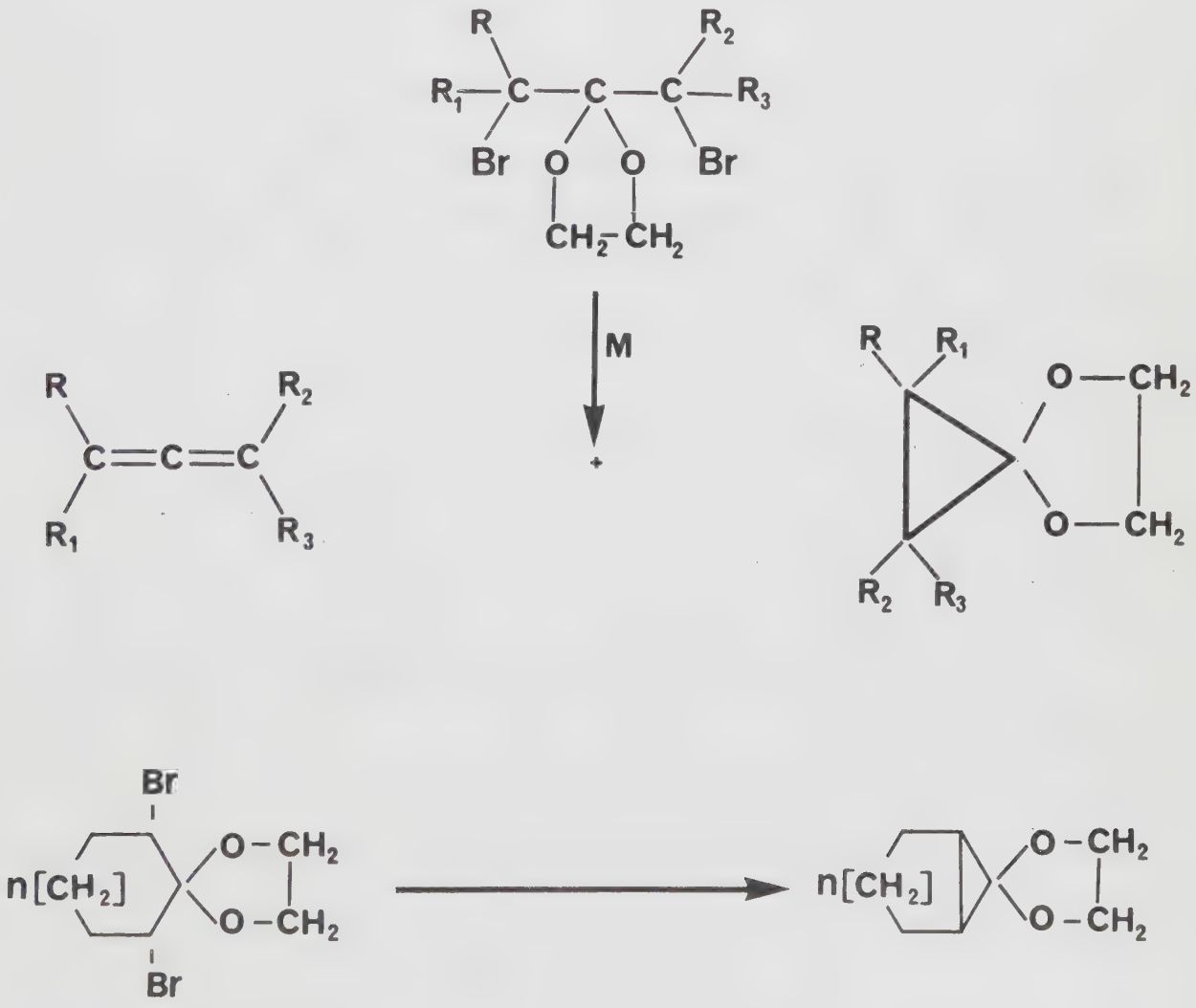


Figure 3

L'étude des propriétés chimiques des acétals de cyclopropanones, du type dioxa-4,7 spiro [2,4] heptane, s'est révélée intéressante. Elle a permi de montrer, en particulier, que le cycle cyclopropanique est moins résistant aux réactifs electrophiles que le cycle dioxolanne. Sous l'action de ces réactifs ils subissent une transposition, au niveau du groupement dioxolanne, qui permet d'obtenir les mêmes résultats que ceux de la réaction de FAVORSKII. On peut , de plus, introduire en β de la fonction ester un groupement Br supplémentaire.(fig.4)

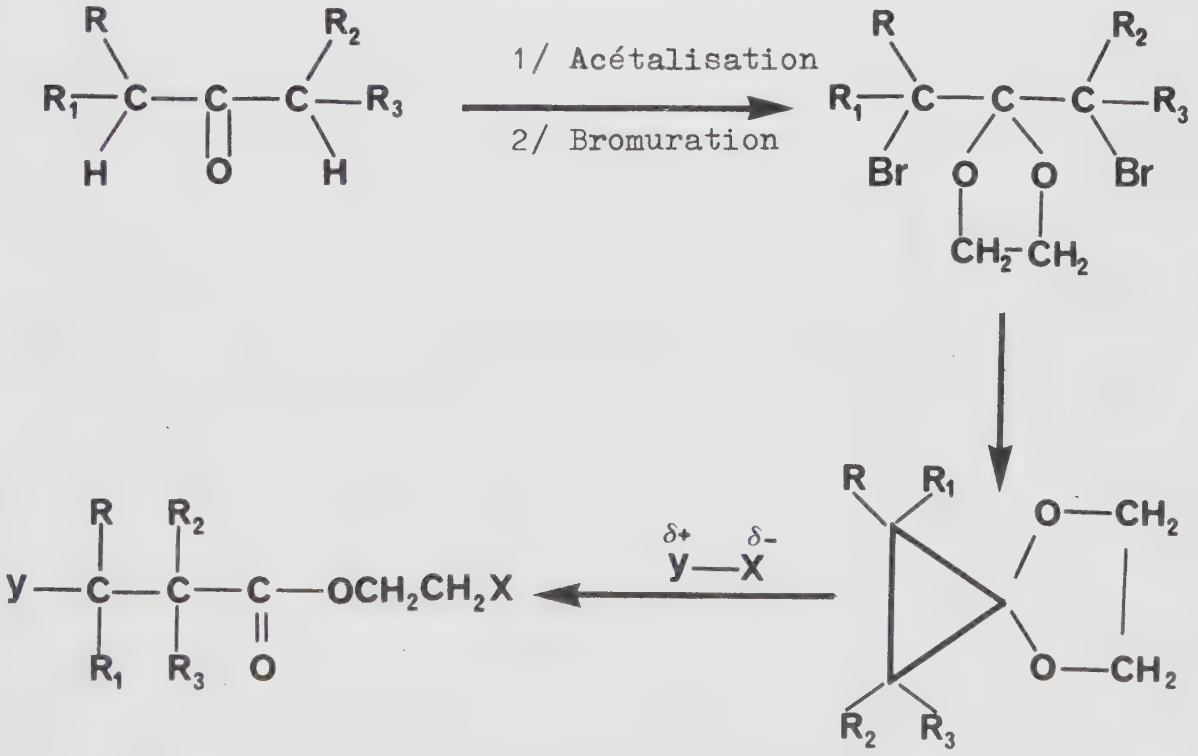


Figure 4

Dans le cas de structures spirobicycliques on obtient toujours un ester possédant un atome de carbone de moins dans son cycle.

Cette réaction offre donc, en série cyclique, une nouvelle méthode de réduction de cycle (fig. 5)

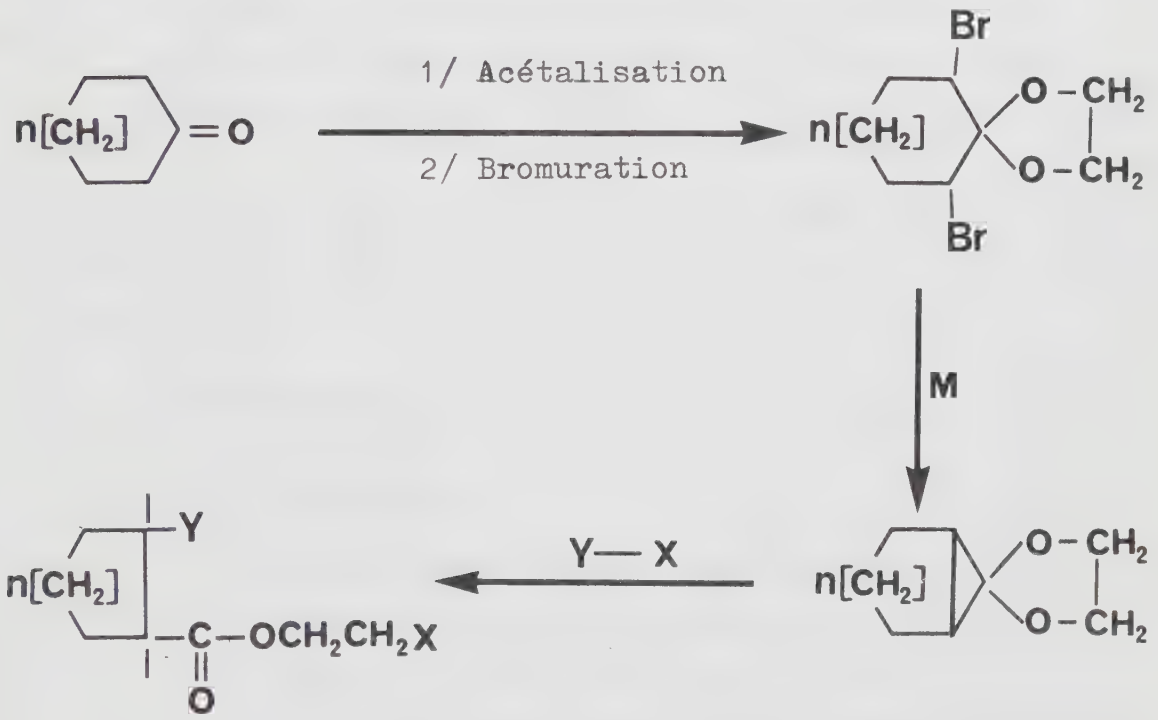


Figure 5

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION..... page 1

CHAPITRE I

COMPOSES ORGANOMETALLIQUES β DIALCOXYLES :
Synthèse de cétals et d'acétals α,β acétyléniques fonctionnels.....6

- Préparation du méthyl-2 éthynyl-2 dioxolanne-1,3.....9
- Préparation de l'éthynyl-2 dioxolanne-1,3.....10
- Préparation des composés organométalliques

INTERPRETATION.....12

PARTIE EXPERIMENTALE.....14

Généralités concernant les produits obtenus

Préparation des composés organométalliques
1/ Réactions effectuées dans le THF
a/ Préparation des composés organomagnésiens
b/ Préparation des composés organolithiens et organosodiques.....15
2/ Réactions effectuées dans NH_3 liquide

Condensation et hydrolyses
1/ Réactions effectuées dans le THF
a/ A partir des dérivés organomagnésiens
b/ A partir des dérivés organolithiens et organosodiques.....16
2/ Réactions effectuées dans NH_3 liquide

Constantes physiques des produits obtenus.....17-26

BIBLIOGRAPHIE.....27

CHAPITRE II

Action des métaux sur les acétals α,α' dibromés: Synthèse d'allènes et d'acétals de cyclopropanones.....29

- Préparation des acétals dibromés.....32
  1/ Acétalisation de cétones dibromées.....34
  2/ Dibromuration d'acétals.....34

- Action des métaux sur les acétals dibromés.....35
  1/ Action du magnésium
  2/ Action du zinc

INTERPRETATION.....36

CONCLUSION.....39

- Tableaux d'équivalences et de constantes physiques des produits préparés.....40-45

PARTIE EXPERIMENTALE.....48

- Préparation des acétals dibromés
  A/ Par acétalisation de cétones dibromées
    1/ Préparation des cétones dibromées
    2/ Acétalisation des cétones dibromées.....50

B/ Par bromuration d'acétals
1/ Acétalisation des cétones
2/ Bromuration des acétals.....51

- Action des métaux sur les acétals dibromés
A/ Action du zinc dans le HMPT
B/ Action du magnésium dans le THF.....54

BIBLIOGRAPHIE.....64

CHAPITRE III
Acétals de cyclopropanones: Additions électrophiles et transposition.....67

INTERPRETATION.....73

CONCLUSION.....76

- Produits obtenus : Tableaux.....77-82

PARTIE EXPERIMENTALE.....83

A/ Action des hydracides
B/ Action du brome.....83
C/ Action des acides organiques
D/ Action de l'acide hypochloreux.....84
E/ Action de BuSH
F/ Action des chlorures d'acides.....85
G/ Action du bromure d'éthyl magnésium
H/ Action de l'eau : Milieu acide.....86
I/ Action de l'eau : Milieu basique
J/ Action du méthanol
K/ Action de l'éthylate de sodium
L/ Action du phénol.....87

CHAPITRE IV

Acétals spirobicycliques de cyclopropanones :
Transposition et réduction de cycle.....90

A/ Action de dérivés électrophiles.....96
B/ Identification de ces composés.....98
I/ Par spectrographie IR
II/ Par spectrographie de RMN
1/ Coupure interne
2/ Coupure externe.....98
Résultats.....99

INTERPRETATION.....101

CONCLUSION.....103

PARTIE EXPERIMENTALE.....108

A/ Action des hydracides
B/ action du brome
- Dans CCl_4
- Dans le méthanol.....109
C/ Action des acides organiques.....110
D/ Action de l'eau
BIBLIOGRAPHIE

CONCLUSION.....112